

FACULTÉ DE MÉDECINE DE

---

ANNÉE 1922

THÈSE

POUR

LE DOCTORAT EN MÉDECINE

---

LA MESURE DE L'ACIDITÉ  
& DE L'ALCALINITÉ

PAR LES PROCÉDÉS MODERNES

---

*Le PH et ses applications dans les Sciences  
Médicales et Biologiques*

PAR

Jean PETETIN

Licencié ès Sciences, Ancien Externe des Hôpitaux de Paris

---

*Président : M. COUVELAIRE, Professeur*

---

PARIS

DESHAYES, Imprimeur-Éditeur

83, Rue de la Santé, 83

606

385

THÈSE  
POUR  
LE DOCTORAT EN MÉDECINE

४८६



Digitized by the Internet Archive  
in 2026

FACULTÉ DE MÉDECINE DE PARIS

---

ANNÉE 1922

THÈSE

N° .....

POUR

LE DOCTORAT EN MÉDECINE

---

LA MESURE DE L'ACIDITÉ  
& DE L'ALCALINITÉ

PAR LES PROCÉDÉS MODERNES

---

*Le PH et ses applications dans les Sciences  
Médicales et Biologiques*

PAR

Jean PETETIN

Licencié ès Sciences. Ancien Externe des Hôpitaux de Paris

---

*Président : M. COUVELAIRE, Professeur*

---

PARIS

DESHAYES, Imprimeur-Éditeur

83, Rue de la Santé, 83



# Faculté de Médecine de Paris

|                                                   |               |
|---------------------------------------------------|---------------|
| <b>DOYEN</b> .....                                | M. ROGER      |
| <b>PROFESSEURS</b> .....                          | MM.           |
| Anatomie.....                                     | NICOLAS       |
| Anatomie médico-chirurgicale.....                 | CUNEO         |
| Physiologie.....                                  | CH. RICHET    |
| Physique médicale.....                            | ANDRÉ BROCA   |
| Chimie organique et chimie générale.....          | DESGREZ       |
| Bactériologie.....                                | BEZANÇON      |
| Parasitologie et Histoire naturelle médicale..... | BRUMPT        |
| Pathologie et Thérapeutique générale.....         | MARCEL LABBÉ  |
| Pathologie médicale.....                          | RENON         |
| Pathologie chirurgicale.....                      | LECENE        |
| Anatomie pathologique.....                        | LETULLE       |
| Histologie.....                                   | PRENANT       |
| Pharmacologie et matière médicale.....            | POUCHET       |
| Thérapeutique.....                                | CARNOT        |
| Hygiène.....                                      | LÉON BERNARD  |
| Médecine légale.....                              | BALTHAZARD    |
| Histoire de la médecine et de la chirurgie.....   | MENETRIER     |
| Pathologie expérimentale et comparée.....         | ROGER         |
|                                                   | ACHARD        |
| Clinique médicale.....                            | WIDAL         |
|                                                   | GILBERT       |
|                                                   | CHAUFFARD     |
|                                                   | MARFAN        |
|                                                   | NOBECOURT     |
|                                                   | CLAUDE        |
|                                                   | JEANSELME     |
|                                                   | PIERRE MARIE  |
|                                                   | TEISSIER      |
|                                                   | DELBET        |
|                                                   | LEJARS        |
|                                                   | HARTMANN      |
|                                                   | GOSSET        |
|                                                   | DE LAPERSONNE |
|                                                   | LEGUEU        |
|                                                   | BAR           |
|                                                   | COUVELAIRE    |
|                                                   | JEANNIN       |
|                                                   | J. L. FAURE   |
|                                                   | AUGUSTE BROCA |
|                                                   | VAQUEZ        |
|                                                   | SEBILEAU      |
|                                                   | DUVAL         |
|                                                   | SERGENT       |

## AGRÉGÉS EN EXERCICE

| MM.          |                   |             |              |
|--------------|-------------------|-------------|--------------|
| ABRAMI       | DUVOIR            | LARDENNOIS  | PHILIBERT    |
| ALGLAVE      | FIESSINGER        | LE LORIER   | RATHERY      |
| BASSET       | GARNIER           | LEMIERRE    | RETTERRER    |
| BAUDOIN      | GOUGEROT          | LEQUEUX     | RIBIERRE     |
| BLANCHETIÈRE | GREGOIRE          | LERÉBOULLET | RICHAUD      |
| BRANCA       | GUENIOT           | LERI        | ROUSSY       |
| CAMUS        | GUILMAIN          | LEVY-SOLAL  | ROUVIERE     |
| CHAMPY       | GUILLEMINOT       | MATHIEU     | SCHWARTZ (A) |
| CHEVASSU     | HEITZ-BOYER       | METZGER     | TANON        |
| CHIRAY       | JOYEUX            | MOCQUOT     | TERRIEN      |
| CLERC        | LABBE (HENRI)     | MULON       | TIFFENEAU    |
| DEBRE        | LAIGNEL-LAVASTINE | OKINCZYC    | VILLARET     |
| DESMAREST    | LANGLOIS          |             |              |

*Par délibération en date du 9 décembre 1798, l'Ecole a arrêté que les opinions émises dans les dissertations qui lui seront présentées doivent être considérées comme propres à leurs auteurs, et qu'elle n'entend leur donner aucune approbation ni improbation.*

A LA MÉMOIRE DE MON PÈRE

A MON MAITRE ET PRÉSIDENT DE THÈSE

M. LE PROFESSEUR COUVELAIRE  
PROFESSEUR DE CLINIQUE OBSTÉTRICALE  
CHEVALIER DE LA LÉGION D'HONNEUR

## INTRODUCTION

---

L'importance de la mesure de la réaction « réelle » ou « actuelle » d'une solution est reconnue maintenant par tous ceux qui, d'une manière générale, abordent les recherches scientifiques.

De nombreux travaux, publiés dans ces dernières années, montrent bien que cette question, d'abord exclusivement du ressort de la chimie physique, est devenue essentielle pour l'étude détaillée de nombreux problèmes d'ordre chimique ou bio-chimique.

C'est ainsi qu'aujourd'hui, non seulement le chimiste, mais encore le bactériologiste, le physiologiste, le clinicien, qui, dans leur laboratoire, scrutent les conditions de la stabilité des colloïdes, de la dissociation des protéines, de l'action des diastases, du développement des microbes, des modifications provoquées par la vie normale ou pathologique dans le milieu intérieur, ont été amenés à effectuer de telles déterminations pour essayer de pénétrer plus avant dans le domaine de leurs recherches et rendre celles-ci plus fécondes.

Il est vraiment fort intéressant de signaler un point historique de la question : Pasteur, au moment où il étudiait les conditions de développement de ces microbes, dont la découverte lui était due, avait saisi déjà l'importance de la réaction du moût sur la fermentation naturelle du vin et sur celle de la bière ; et ses lumineuses conceptions, formulées à une époque où la chimie physique n'existait pas, ont reçu bien plus tard en bactériologie et en bio-chimie des développements considérables.

Les travaux de Sørensen, Michaelis, Henderson, Clark, Lubs, Foà, pour ne citer que quelques-uns parmi les plus importants, constituent dès maintenant des bases solides sur lesquelles on peut s'appuyer et d'où l'on peut partir, afin de préciser davantage encore

l'influence de la réaction réelle d'un milieu sur les phénomènes chimiques ou biochimiques qui peuvent s'y produire.

Nous nous proposons, dans ce travail d'exposer d'une façon simple les méthodes permettant de déterminer exactement la réaction « actuelle » ou « réelle » d'une solution organique ou minérale.

Nous serons obligés d'aborder des considérations d'ordre théorique, ne serait-ce que pour mettre en évidence les motifs de certaines précautions lors des dosages, et la raison pour laquelle le nouveau symbole de la réaction du milieu, le  $pH$  ou  $P_H$ , choisi par Sørensen, est maintenant utilisé couramment dans toute la littérature scientifique, surtout étrangère.

Les procédés pratiques sont au nombre de deux : l'un repose sur la mesure de la force électromotrice d'une pile spéciale, dont une électrode est constituée par de l'hydrogène et le liquide d'excitation par la solution à titrer. L'autre, dit *colorimétrique*, consiste à apprécier par rapport à des étalons établis préalablement, la coloration se produisant dans une solution à titrer, additionnée de certains corps dits *indicateurs*.

À titre d'exemple, nous consacrerons quelques pages à l'exposé des résultats des mesures de l'acidité « réelle » effectuées dans divers liquides organiques.

Ces deux méthodes de dosage, *électrométrique* et *colorimétrique*, correspondent à des buts tout à fait différents. La première est la méthode de précision, elle nécessite des appareils assez coûteux ; elle peut s'appliquer même à des liquides colorés intensément, ou troubles, mais elle est très délicate et ne peut être utilisée que par un travailleur ayant une certaine habitude du laboratoire. C'est la méthode du chimiste spécialisé.

La méthode colorimétrique donne rapidement des résultats suffisant largement pour éclairer le biologiste dans la grande majorité des cas ; elle n'est pas aussi précise que la méthode électrométrique, mais les mesures se font très rapidement et le matériel nécessaire est assez simple ; on peut le confier à une personne n'ayant pas une grande pratique du laboratoire.

Suivant la précision des recherches à entreprendre et l'ordre de celles-ci, l'un ou l'autre des procédés décrits est à utiliser.

Nous avons placé à la fin de ce travail un petit index bibliographique qui renferme un choix forcément restreint des travaux les plus importants. D'innombrables publications ont paru sur la question en ces dernières années, et à ces travaux est, en général, annexée la bibliographie spéciale au sujet étudié.

# GÉNÉRALITÉS

---

## La notion d'Alcalinité et d'Acidité.

Avant de rappeler succinctement les données de chimie physique sur lesquelles s'appuient les procédés de titrage des bases et des acides, nous relaterons une expérience très simple qui nous amènera à l'étude des phénomènes auxquels sont liés les propriétés de ces corps.

Prenons la même quantité d'acide chlorhydrique et d'acide acétique au même titre, soit par exemple décinaux. Ajoutons, à chacun de ces échantillons, le même nombre de gouttes d'un indicateur coloré et, suivant la méthode habituelle de la titrimétrie, ajoutons de la soude décimale jusqu'au virage indiquant la neutralité.

La quantité d'alcali utilisée pour nos deux échantillons sera la même, et cependant l'échantillon d'acide chlorhydrique se comportera comme un acide beaucoup plus fort que celui d'acide acétique.

La neutralisation ainsi effectuée ne nous fournit donc pas absolument la mesure de l'acidité réelle. L'activité d'un acide ou d'une base est presque exclusivement liée à la partie dissociée de ces corps, *ions*, et non à leur acidité ou alcalinité totale dite aussi potentielle (1).

A partir de 1775, Lavoisier étudiant le gaz découvrit trois ans plus tôt par Priestley, fit connaître les propriétés de ce corps et lui donna le nom d'oxygène (οξύς acide) (γενναω j'engendre) croyant que tous les acides devaient contenir cet élément, sa présence ayant été rapidement établie dans de nombreux composés connus à cette époque qui possédaient des propriétés acides. Puis,

---

(1) La réaction « potentielle » d'un milieu est la mesure de la capacité de saturation de ce milieu par une base ou un alcali, jusqu'à neutralité, par rapport à un indicateur déterminé.

La réaction « actuelle » ou « réelle » d'un milieu est la réaction existant « réellement » dans ce milieu au moment où on le considère. Nous verrons qu'elle est fonction de la concentration en « ions (H) ».

d'autres corps ayant d'indéniables propriétés acides furent à leur tour analysés, sans qu'il fut possible d'y trouver d'oxygène (hydracides).

Finalement, il fut établi que la caractéristique chimique essentielle de tous les acides est non pas l'oxygène, mais *l'hydrogène qui peut être remplacé par un métal ou par un radical basique*.

On découvrit ensuite que le caractère propre des bases était de contenir toujours un groupement (OH, hydroxile) et de donner naissance à la formation d'eau, lors de la combinaison avec un acide pour donner un sel.

La *loi des Proportions définies* fut appliquée longtemps pour les analyses quantitatives, que ce fût par neutralisation, oxydation, réduction ou précipitation. L'unité choisie pour ces analyses volumétriques fut la solution de concentration dite *normale* par définition, c'est-à-dire contenant un poids de 1 gramme d'hydrogène atomique remplaçable ou son équivalent par litre. Pratiquement, on écrit par exemple HCl N, HCl N/10 pour acide chlorhydrique solution normale, ou solution décijnormale, c'est-à-dire contenant soit 1 gramme soit 1 décigramme d'hydrogène atomique par litre. Le poids moléculaire d'un corps composé est la somme des poids atomiques de ses constituants. Pour HCl nous avons  $H = 1,008$ ,  $Cl = 35,46$  donc HCl a pour poids moléculaire 36 gr. 468. Une solution normale contiendra 36 gr. 468 d'HCl par litre une solution décijnormale, en abrégé N/10, dix fois moins ; pour l'acide sulfurique  $SO_4 H_2$  les deux atomes d'H sont remplaçables par un métal, la solution normale contient la moitié seulement de son poids moléculaire par litre. Sachant que  $S = 32,06$  et  $O = 16$ , est le poids moléculaire ; 98 gr. 076 correspondant à la moitié de ce dernier : 49 gr. 038 d'acide pur par litre solution normale.

Les solutions basiques, semblablement, contiennent un poids de 1 gramme par molécule, divisé par le nombre de groupements hydroxile existant dans la molécule.

On a utilisé dans certains cas des solutions dites *moléculaires*, c'est-à-dire contenant un nombre équivalent de molécules de composés variés, sans considération pour leurs relations avec l'hydrogène substituable. L'unité de concentration a été fixée à 1 gramme par molécule.

### Les solutions diluées.

Les recherches de Raoult sur les poids d'ébullition et de congélation des solutions l'amènèrent à poser les lois qui portent son nom et que nous pouvons formuler ainsi :

**Pour des solutions diluées**, les points de congélation et d'ébullition sont respectivement abaissés et élevés d'une façon

caractéristique par des quantités équivalentes de corps dissous.

L'étude de la Cryoscopie et de la Tonométrie montra rapidement que certains composés n'obéissaient pas aux lois de Raoult. Ainsi, les solutions équimoléculaires de saccharose et de ferrocyanure de potassium ont des points de congélation très différents. De même, en ce qui concerne leurs points d'ébullition.

La pression osmotique de solutions équimoléculaires de ces mêmes corps présente des différences comparables.

D'autre part, on a recherché si, en plus des variations de résistance électrique provoquées par la dissolution de certains corps dans un solvant, il ne se produirait pas d'autres phénomènes électriques.

Et c'est ainsi que l'on a pu constater que deux électrodes métalliques, plongeant dans deux solutions d'un sel de ce même métal à des concentrations différentes, constituent une véritable pile.

Un autre phénomène électrique peut encore se produire. Entre des solutions de corps différents, dans certaines conditions, des différences de potentiel se manifestent. C'est ce qu'on appelle des *potentiels de contact*.

L'étude de la résistance offerte au passage du courant électrique par des solutions très diverses, a mis en évidence des phénomènes éhalement très intéressants et parallèles à ceux qui sont signalés ci-dessus.

L'eau *rigoureusement pure* offre une résistance considérable au passage du courant électrique. Pour en donner une idée, on peut admettre qu'une couche de quelques centimètres d'épaisseur d'eau, bi-distillée dans des appareils en platine, comme celle dont s'est servi Kohlrausch dans ses expériences sur la résistivité, offre au passage du courant électrique autant de résistance qu'un fil de cuivre pur de même section, ayant 40 millions de kilomètres de longueur, soit assez long pour faire mille fois le tour du globe suivant un méridien.

L'addition de certains composés à de l'eau pure a pour résultat de rendre celle-ci conductrice, et d'abaisser énormément la résistance qu'elle opposait au passage du courant. De telles solutions ont reçu le nom d'électrolytes (préfixe  $\epsilon\lambda\epsilon\kappa\tau\rho\upsilon\nu$  et  $\lambda\upsilon\sigma\iota\varsigma$  décomposition). Le saccharose, la glycérine, ne confèrent pas à leurs solutions cette propriété. Au contraire les corps dits acides, bases, et leurs sels, d'une façon générale, jouissent de cette propriété.

## La Théorie des Ions.

En 1887, Arrhénius<sup>1</sup> proposa, pour concilier ces phénomènes dont l'explication n'était pas possible, sa *Théorie des Ions*, brillante hypothèse, que toutes les découvertes ultérieures faites dans le domaine de la Physique et de la Chimie tendirent à confirmer. Elle est aujourd'hui universellement acceptée, sans avoir

pu, jusqu'à présent, recevoir une démonstration inattaquable.

Arrhénius suppose que, dans une solution, une partie des molécules du ou des corps dissous est à l'état dissocié, c'est-à-dire que les atomes constitutifs sont dégagés de leur combinaison, et chargés électriquement d'une façon différente, d'après leurs caractères chimiques.

On a objecté pendant longtemps que si, par exemple, dans une solution de chlorure de sodium, le chlore et le sodium se trouvaient à l'état libre, le sodium décomposerait l'eau, et le chlore colorerait la solution en jaune. Mais ces particules qui permettent à un courant électrique de traverser facilement un électrolyte en transportant d'un pôle vers un autre l'électricité, n'ont pas de rapport avec des éléments, très petits sans doute, mais formés au plus de molécules libres dans un liquide. C'est en raison de ce rôle de transporteurs d'électricité que le nom de *Ions* (tiré du verbe grec signifiant se mouvoir) a été proposé par Arrhénius pour ces particules.

L'électricité dont, par hypothèse, ces ions doivent être chargés, ne se manifeste pas extérieurement. En effet, comme il se forme simultanément deux ions chargés de signes contraires, leur action se neutralise. C'est ce qu'on appelle *la loi d'électroneutralité des solutions*.

Que se passe-t-il quand un électrolyte est traversé par un courant électrique ? Les ions chargés positivement sont attirés vers l'électrode négative et se déplacent vers elle : ce sont les *cations*. Les ions chargés négativement sont attirés vers l'électrode positive, ce sont les *anions*.

L'ionisation peut se produire avec d'autres solvants que l'eau ; elle est alors moins marquée et diminue progressivement dans les composés suivants, dans l'ordre de leur énumération : alcool méthylique, alcool éthylique, chloroforme, sulfure de carbone, benzine, éther, ammoniacque liquide, etc...

Le phénomène de l'ionisation par la mise en solution dans un solvant d'un électrolyte est donc un phénomène général.

## Définition des acides, des bases, des sels.

### L'activité chimique.

Si maintenant, à la lumière de cette théorie des ions, nous cherchons à donner une définition plus approfondie des acides, des bases, des sels, nous arrivons à la conception suivante qu'il importe d'avoir présente à l'esprit pour saisir les principes sur lesquels reposent les méthodes de titrage dont nous parlerons plus tard.

Sont électrolytes :

Les **acides** qui donnent en solution deux espèces d'ions chargés en sens contraire (les ions + étant les ions H).

Les **bases** qui donnent deux espèces d'ions (les ions — étant les ions OH (hydroxile) ;

Les **sels neutres** qui donnent des ions + et des ions — l'ion positif étant différent des ions hydrogène, l'ion négatif étant différent des ions hydroxiles ;

Les **sels acides** qui donnent des ions et des + ions —, les ions positifs étant de deux espèces, l'un des deux étant un ion H ;

Les **sels basiques** qui donnent des ions + et des ions —, les ions négatifs étant de deux espèces et l'un des deux étant des ions hydroxiles.

Les sels en général sont de forts électrolytes dissociés pour environ 50 % de leur masse, pour une solution déci-moléculaire. Pour une dilution très grande, l'ionisation est presque complète, et il est permis d'admettre qu'à la limite, c'est-à-dire pour une dilution infinie, la dissociation atteindrait 100 %.

Plus une solution électrolytique est bonne conductrice plus son **activité chimique** est forte. C'est ce qui faisait prévoir la théorie des ions et ce que l'expérience montre quand on étudie l'efficacité d'un acide pour l'inversion du sucre ou celle d'une base pour une hydrolyse ; elle est en raison directe des *coefficients d'ionisation*, et en raison croissante de celle-ci.

## Le Symbole $P_H$ .

Comment exprimer cette *activité chimique*, avec ses caractères liés à la présence de catégories d'ions différents ?

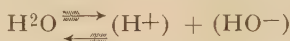
Tout d'abord, ce qui parut le plus logique, fut d'indiquer la concentration en ions, déterminée par litre de solution. Les biologistes qui avaient entrepris l'utilisation de cette méthode indiquaient simplement, dans les résultats de leurs recherches, la concentration en ions ( $H^+$ ) ou ( $OH^-$ ) des solutions diverses sur lesquelles ils opéraient.

Il était nécessaire pour cette notation nouvelle de faire choix d'une unité.

D'une façon tout à fait générale, on convint d'admettre que serait appelée solution d'*acidité normale*, une solution contenant un *atome-gramme d'hydrogène au litre*.

Nous avons vu que l'eau rigoureusement pure offrait une très grande résistance au passage du courant, mais qu'elle était néanmoins très légèrement conductrice. D'après la théorie d'Arrhénius, elle est donc très légèrement dissociée en ions. Nous savons que

l'eau a pour formule  $H^2O$ . Nous voici placés dans une situation très remarquable. L'équation réversible peut s'écrire :



ces deux radicaux constituent les deux caractéristiques des fonctions acide et basique.

On peut écrire l'équation d'équilibre de l'eau sous la forme générale en appliquant *la loi des masses* et représentant la concentration par ces crochets :

$$\frac{(H^+) \times (OH^-)}{H. OH} = K_{H^2O} \text{ constante} \quad (1)$$

C'est la *constante de dissociation* de l'eau.

Mais il ne faut pas oublier que l'eau n'est que très, très faiblement dissociée. Le dénominateur du rapport ci-dessus sera donc voisin de l'unité, et nous pourrons plus simplement écrire :

$$(H^+) \times (OH^-) = K_{H^2O} \quad (2)$$

Ce serait sortir un peu des limites de notre sujet que d'exposer maintenant comment l'on est arrivé à retrouver la valeur de cette constante de dissociation par quatre voies différentes ; et c'est là même un des arguments les plus solides en faveur de la théorie des ions.

La constante d'ionisation de l'eau pure à  $22^0$  C. a été trouvée égale à 0,000.000.000.000.01.

La concentration des ions  $H^+$  et  $OH^-$  sera donc la racine carrée de cette valeur, soit 0.000.000.1.

Des valeurs dont l'expression comporte un aussi grand nombre de zéros se manient difficilement. Aussi, a-t-on convenu de les exprimer par une puissance négative de 10, en faisant appel aux logarithmes.

Ainsi la fraction 0,000.000.000.000.01 s'écrit :  $10^{-14}$ .

La fraction 0,000.000.1, de même  $10^{-7}$ .

C'est-à-dire 10 divisé par  $10^{-14}$ , 10 divisé par  $10^{-7}$ .

La concentration d'ions  $(H^+)$  et  $(OH^-)$  sont complémentaires ; leur produit doit être égal à la constante de dissociation de l'eau. D'autre part le produit  $(H^+) \times (OH^-)$  ne pouvant être nul, on voit que, même dans une solution aussi alcaline qu'on puisse le désirer, il persistera des ions  $(H^+)$ , des ions acides : l'inverse sera vrai pour une solution acide.

Prenons un exemple : nous avons vu qu'une solution était dite normale, quand elle contenait un atome ou une valence-gramme par litre. Soit une solution alcaline ayant une concentration en ions  $(OH^-)$  cent normale, nous écrirons :

$$(H^+) = \frac{K_{H^2O}}{(OH^-)} = \frac{10^{-14}}{10^{-2}} = 10^{-12} \text{ Normal}$$

La concentration en ions (H<sup>+</sup>) d'une telle solution sera donc de 10<sup>-12</sup> normale.

La concentration en ions (H<sup>+</sup>) d'une solution alcaline est donc une notion qui doit devenir familière, et qui permet de concevoir la construction d'une échelle de l'acidité-alcalinité dans laquelle nous ne devons pas considérer à part les ions (H<sup>+</sup>) et (OH<sup>-</sup>).

En effet, si une catégorie d'ions est en excès, la quantité de l'autre diminuera pour que le produit reste constant [Cf. équation (1)]. L'acidité et l'alcalinité d'une solution pourront donc s'exprimer par la seule mesure de la concentration d'une des catégories d'ions. L'ion (H<sup>+</sup>) a été choisi.

Ecrivons donc l'équation (1) de manière à le mettre en évidence, nous aurons :

$$(H^+) = \frac{(OH^-)}{K_{H^2O} \times (H \cdot OH)} \quad (3)$$

Sörensen, pour des raisons de commodité, a proposé dès 1909, d'exprimer, non pas la concentration en ions (H<sup>+</sup>), mais ce qu'il appelle **l'exposant des ions hydrogène** le pH ou P<sub>H</sub> comme les auteurs l'écrivent indifféremment.

Ce P<sub>H</sub> est le logarithme du premier terme de l'équation (3) terme considéré comme un nombre positif, quoique le logarithme d'une fraction soit un nombre négatif, afin d'avoir une entité plus maniable.

On peut donc définir le P<sub>H</sub> : LE LOGARITHME CHANGÉ DE SIGNE DE L'INVERSE DE LA CONCENTRATION EN IONS (H<sup>+</sup>) D'UNE SOLUTION.

Ce symbole P<sub>H</sub> a été adopté très rapidement, car il présente des avantages incontestables. D'abord, l'erreur absolue de mesure étant constante, la formule d'où l'on tire P<sub>H</sub> étant de forme logarithmique, l'erreur relative est aussi constante. D'autre part, le P<sub>H</sub> rend plus facile la représentation par des courbes de certains phénomènes.

## Mesure du $P_H$ par la méthode électrométrique

---

La méthode électrométrique de détermination du  $P_H$  repose sur l'expérience suivante :

Si l'on dispose deux électrodes métalliques identiques dans deux solutions d'un sel de ce même métal à des concentrations différentes, on constitue une véritable pile dite *pile de concentration*.

La force électromotrice d'une pareille pile dans les conditions ordinaires de dilution nous est donnée par la formule :

$$e = \frac{RT}{n} \log. \frac{C_1}{C_2} \quad (4)$$

dans laquelle nous avons :

$e$  force électromotrice exprimée en unités C. G. S. (une unité C. G. S. =  $10^{-7}$  volts).

$R$  constante des gaz parfaits ( $8,32 \times 10^{-7}$  ergs.)

$T$  la température absolue.

$n$  la valence de l'ion métallique.

$C_2, C_1$ , les concentrations en ions métalliques des deux solutions dans lesquelles plongent les électrodes.

Pour mesurer une concentration en ions ( $H^+$ ) dans une solution, il suffira donc de nous placer dans des conditions du même ordre que celles réalisées ci-dessus.

L'électrode d'hydrogène qui nous est nécessaire sera constituée par une lame de platine, recouverte de noir de platine et saturée l'hydrogène par le passage prolongé d'un courant de ce gaz pur.

Prenons deux électrodes d'hydrogène rigoureusement identiques, plaçons les dans deux solutions contenant des ions ( $H^+$ ); mesurons la force électromotrice entre les deux électrodes, et si nous connaissons la concentration d'une des deux solutions

en ions ( $H^+$ ) nous tirerons facilement la concentration en ions ( $H^+$ ) de l'autre solution.

On opère pratiquement d'une façon un peu différente. La deuxième électrode d'hydrogène est remplacée par une pile dont la force électromotrice doit être bien constante et parfaitement déterminée. Celle utilisée fréquemment est l'élément au calomel de Coggeshall.

La solution à titrer et cette électrode au calomel, sont reliées par un tube contenant une solution de chlorure de potassium, à un titre déterminé. L'emploi de ce sel est avantageux pour éviter des différences de potentiel au contact de la solution étudiée et de l'électrode au Calomel.

L'électrode d'hydrogène proprement dite doit être placée dans une enveloppe spécialement agencée à cet effet.

Nous laisserons volontairement de côté certains dispositifs qui ne sont pas utilisables pour toutes les recherches de la biochimie. Parmi les nombreuses électrodes proposées comme électrodes universelles, nous ne retiendrons que trois types, le modèle le plus simple qui est l'électrode d'Hildebrand, l'électrode de Sørensen et l'électrode à secousses de Clark.

Nous dirons également quelques mots de l'électrode de quinhydrone.

## La préparation du support de l'électrode d'hydrogène.

Le support de l'électrode d'hydrogène peut avoir une forme particulière tenant au but spécial poursuivi par l'expérimentateur. La plus simple consiste en une feuille de platine mince, recouverte par électrolyse d'une couche de noir de platine.

La toile de platine platinée est aussi volontiers employée.

Ordinairement, la surface du support de l'électrode est de l'ordre du centimètre carré. Il n'y a pas gros intérêt à utiliser une superficie plus grande, mais on peut se trouver dans l'obligation d'utiliser des surfaces beaucoup plus petites dans les cas où les dosages doivent porter sur de très petites quantités de liquide.

C'est surtout en biologie que l'on se trouve dans cette occurrence, quand il s'agit, par exemple, de suivre par des prises régulières et nombreuses les variations de la réaction d'un milieu pendant une fermentation ou une digestion.

Les supports constitués par une lame de platine platinée présentent l'inconvénient d'exiger un état d'équilibre au point de vue saturation d'hydrogène entre l'intérieur du métal recouvert de noir de platine et ce dernier. Pour éviter des erreurs, il a été conçu des électrodes constituées par un support de verre dur, tel que le verre «pyrex» très difficilement attaquable, recouvert d'une couche pelliculaire d'un métal, tel que l'iridium ou le platine.

Un tel dépôt peut s'obtenir par une méthode physique en utilisant la pulvérisation du métal précieux choisi, dans le vide de Crookes, sous l'influence de décharges électriques de haut voltage.

Westhaver, en 1905, a indiqué un autre procédé, purement chimique, d'exécution délicate. Gooch et Burdick, en 1912, ont utilisé le mélange d'acide chloroplatinique pur et de glycérine. Cette préparation appliquée sur le verre-support avec un pinceau d'amiante était chauffée avec précaution par une flamme de lampe à alcool jusqu'à volatilisation de la glycérine.

La préparation de telles électrodes présente surtout une difficulté : c'est la réalisation des connexions électriques entre la mince pellicule de métal et les appareils de mesure. On y parvient

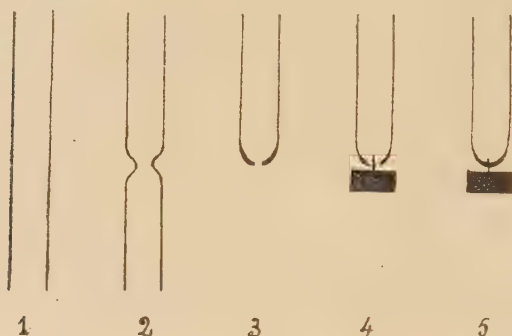


Fig. 1. — Etapes de fabrication d'un support d'électrode d'Hydrogène (modèle le plus simple)

en soudant préalablement dans le verre destiné à servir de support un fil de platine venant juste à fleur.

Il ne faut pas chauffer trop, sous peine de voir le verre fondre et recouvrir l'extrémité du conducteur. Il faut chauffer suffisamment pourtant pour obtenir une bonne soudure étanche.

On peut utiliser aussi comme support d'électrode une lame d'or qui présente l'avantage de ne pas se laisser pénétrer par l'hydrogène, mais, de toute manière, la lame de métal précieux doit être recouverte d'une couche de métal pulvérulent, noir d'iridium, noir de platine, de palladium, par électrolyse en présence d'acide chlorhydrique.

Une des conditions essentielles pour faire un bon dépôt est la propreté parfaite de l'électrode, dont un contrôle excellent est le dégagement régulier sur toute la surface du métal de bulles d'hydrogène pendant l'électrolyse. Plus la densité du courant est faible par rapport à la surface de l'électrode, plus le dépôt pulvérulent est satisfaisant, et d'un grain plus fin.

Clark recommande, que ce soit pour obtenir du noir de platine, d'iridium, de palladium, sur platine ou sur or platiné, d'utiliser

des solutions de chlorure de ces métaux, acidifiées préalablement par 1 à 3 % d'acide chlorhydrique.

On utilise une batterie d'accumulateurs de quatre volts comme source de courant, en prenant soin de surveiller l'intensité de celui-ci. Avant de plonger l'électrode dans le bain, on commence par s'assurer de son état de propreté en l'utilisant pour électrolyser une solution d'acide sulfurique diluée. Les bulles des gaz doivent se dégager sur toute la surface.

D'autre part, le dépôt doit être assez adhérent pour résister à l'action d'un fort jet d'eau distillée. Pour obtenir un dépôt plus lent de métal précieux à l'état pulvérulent, on peut ajouter à la solution une petite quantité d'acide formique.

Les lames métalliques servant de support au dépôt pulvérulent peuvent être utilisées très longtemps. On peut en effet, par électrolyse, les dépouiller de leur revêtement, il suffit ensuite de les traiter comme des lames neuves.

## Les différents types d'électrodes d'hydrogène.

Une des difficultés rencontrées dans certaines recherches est de pouvoir disposer d'un procédé de détermination accéléré. La réaction d'une culture vivante peut changer au cours même d'un titrage, si celui-ci n'est pas très rapide.

Hasselbalch en 1911, obtint par agitation de l'électrode un potentiel rapidement constant. Ce fut Eggert, en 1915 qui, dans le laboratoire de Nernst étudia complètement le problème en comparant les effets de l'immersion continue avec l'immersion alternative et l'exposition à l'atmosphère d'hydrogène. La rapidité maximum fut proportionnelle à la surface du platine et au temps de contact avec l'hydrogène. Elle fut indépendante du nombre de fois par minute que l'électrode fut levée ou abaissée.

## L'électrode d'hydrogène d'Hildebrand.

L'électrode d'Hildebrand est constituée par une lame de platine recourbée en S d'une surface d'environ 1 centimètre carré. Elle est disposée dans un tube de verre formant manchon, des-

tiné à amener le courant d'hydrogène nécessaire à la saturation de l'électrode (voir fig. 2).

L'électrode et son enveloppe plongent légèrement dans le récipient contenant la solution à titrer. Le principe indiqué par Eggert se trouve appliqué dans la construction de l'électrode par l'utilisation du courant d'hydrogène qui assure le brassage de la solution au niveau de la lame de platine et son exposition successive à l'atmosphère d'hydrogène et à la solution. Il y a d'ailleurs intérêt à placer dans le gobelet contenant la solution à titrer, un petit agitateur supplémentaire à commande mécanique. L'électrode d'Hildebrand est très suffisante pour la plupart des recherches effectuées par les biologistes en général. Mais la mesure du potentiel demande néanmoins un certain temps.



### Electrode de Sorensen.

Fig. 2. — Electrode d'hydrogène d'Hildebrand.  
H, arrivée du courant d'hydrogène.

L'électrode de Sørensen est constituée essentiellement par un tube de verre bouché émeri dont le bouchon porte une lame de platine qui doit être à moitié immergée dans l'échantillon à titrer. A ce tube se trouve annexé un petit laveur placé sur l'arrivée du courant d'hydrogène muni d'un tube soudé dans le fond du récipient contenant la lame de platine sur laquelle se trouve ainsi dirigé le courant d'hydrogène venant du générateur. Se trouvent encore annexés à l'enveloppe de l'électrode un petit barboteur formant soupape sur le départ d'hydrogène, et, fixé à la partie inférieure du récipient, un siphon muni d'un robinet destiné à permettre l'évacuation des liquides contenus dans l'électrode.

### Electrode à secousses de Clark.

Clark a mis à profit les travaux d'Eggert dans une électrode qui est aujourd'hui très employée, car elle se prête à des travaux de tous ordres. Nous représentons la coupe, à peine schématisée,

du système complet utilisé dans le laboratoire de Clark pour les travaux courants (fig. 3).

La lame de platine et son enveloppe sont reliées par un tube de caoutchouc souple non vulcanisé au reste du dispositif afin de pouvoir subir une agitation continue. Une pince spéciale, montée

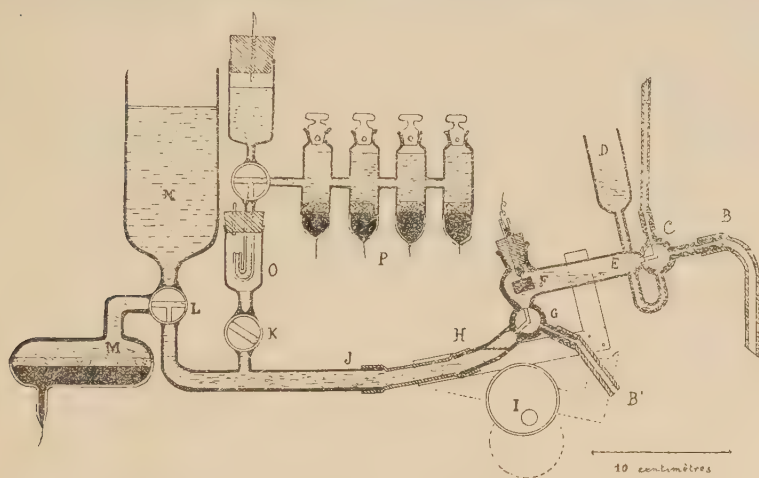


Fig. 3. — Electrode à secousses de Clark.

sur excentrique I, permet une commande mécanique du mouvement.

Le but des secousses imprimées de la sorte est d'amener toutes les portions de la solution en contact intime avec l'électrode F et l'atmosphère d'hydrogène.

Une fois l'équilibre atteint, ce qui peut demander un temps assez variable, on établit la communication entre la solution à titrer et la solution de liaison (chlorure de potassium titré).

On mesure ensuite directement la force électromotrice.

### Mode d'emploi de l'électrode à secousses de Clark.

Tout le système doit d'abord être complètement rempli d'eau distillée que l'on entraîne ensuite par des purges successives à l'hydrogène pur.

On introduit l'eau distillée ou la solution à titrer venant du réservoir D à travers le tube B ; l'écoulement est commandé par le robinet C. L'évacuation de l'hydrogène lors de la purge, se fait par B'.

Pour faire un dosage, placer le porte-électrode de manière à

ce qu'il occupe une position inclinée à  $45^{\circ}$  environ au-dessus du plan horizontal. Rincer soigneusement avec la solution à titrer, introduite par D. Remplir ensuite la chambre E à moitié. On ferme alors le robinet G, et le robinet C est tourné de façon à permettre à l'hydrogène d'arriver régulièrement de A sur la solution. Puis l'excentrique I est mis en mouvement, jusqu'à ce que l'équilibre électrique soit atteint par rapport à la solution à examiner.

Le jeu de l'excentrique permet l'immersion complète de l'électrode proprement dite dans la solution à titrer, puis son exposition également complète à l'atmosphère d'hydrogène. Sa vitesse de rotation doit être assez grande, aux environs de 100 tours minute.

Une pince placée sur le tube de caoutchouc permet d'obturer celui-ci pendant que le robinet G est placé dans une position permettant à la solution de chlorure de potassium de s'échapper de B'.

On manœuvre une seconde fois le robinet G, puis on relâche la pince placée sur le caoutchouc. De la sorte, se trouve réalisé un large contact.

Pour changer le liquide contenu dans la chambre de l'électrode, on balaye celui qui a servi par un courant de chlorure de potassium venant du réservoir N par la manœuvre du robinet L.

### Les électrodes au calomel annexées au système de Clark.

Les électrodes au calomel du type représenté sur la figure, en P et en M, nécessitent la présence d'un robinet d'arrêt non fermé entre les terminaisons de la chaîne.

Avec l'électrode au calomel ordinaire, il est nécessaire de fermer un robinet *bien dégraissé*. (Pour qu'un robinet puisse tourner facilement et être étanche, graisser la partie resserrée de la douille et la partie large de la clef. Quand le robinet est remonté, il existe deux bandes de lubrifiant entre lesquelles se trouve place pour une fine couche de solution de chlorure de potassium).

### Groupeement de plusieurs systèmes de Clark.

Il est possible de réaliser le groupeement de plusieurs électrodes d'hydrogène avec un seul dispositif général. Il faut au moins disposer de deux électrodes proprement dites en parallèle, si on désire

ne pas perdre de temps. L'une est traitée par l'hydrogène, pendant que l'autre est utilisée.

L'électrode F doit être fixée dans un bouchon de caoutchouc pur non vulcanisé. On peut utiliser aussi un bouchon de verre, sans avantage du reste; les dosages se faisant très rapidement, il n'est pas à craindre qu'un bouchon de caoutchouc ne contenant pas de soufre puisse fausser les résultats.

Clark utilise avec son électrode à secousses, une pile étalon (fig. 3, M) au calomel de type saturé : ce qui permet de ne pas prendre de soins particuliers pour la protéger du chlorure de potassium à saturation servant à établir les connexions électriques.

D'ailleurs, pour des travaux de précision, se trouve une batterie d'électrodes P au calomel, KCl décínormal. Cette batterie peut être connectée avec le reste de l'appareil en ouvrant le robinet K.

Avant une telle mesure, le liquide de jonction est éliminé et la canalisation est rincée avec du chlorure de potassium décínormal.

### **Autres modèles d'électrodes d'hydrogène.**

D'autres modèles d'électrodes ont été imaginés. On peut même en concevoir reposant sur les principes généraux que nous avons indiqués et présentant des dispositions commodes ou utiles pour tel but déterminé.

Signalons en particulier l'électrode de Mac Clendon et Magoon pour opérer sur de petites quantités de sang, celle de Walpole, etc...

### **Les différents types d'électrodes au calomel (étalons).**

Les électrodes au calomel sont constituées dans la généralité des types par une couche de mercure très pur, puis une couche de calomel également pure, et, recouvrant le tout, une solution de chlorure de potassium de concentration définie, saturée de calomel.

#### *Purification du mercure.*

Nous renverrons aux traités de chimie pour les détails des manipulations de la purification du mercure par l'acide nitrique, le lavage et la filtration.

*Préparation d'un calomel chimiquement pur.*

Un calomel absolument pur peut se préparer aisément de la manière suivante : de l'acide nitrique pour analyse du commerce est distillé soigneusement. Traiter par cet acide redistillé et légèrement étendu d'eau bi-distillée, un excès de mercure, jeter la solution dans une grande quantité d'eau bi-distillée en s'assurant que la réaction reste acide. Distiller maintenant de l'acide chlorhydrique pur, en solution à 20 % : prendre ce qui passe au milieu de la distillation, le diluer et l'ajouter lentement à la solution de nitrate de mercure qui a été formée, en remuant constamment.

Quand le précipité s'est rassemblé, le laver à plusieurs reprises avec de l'eau bi-distillée (dite eau de résistivité, dans les laboratoires de chimie physique).

Le calomel peut se préparer également par électrolyse (Cf. Clark index bibliographique).

Les formes des électrodes au calomel sont nombreuses; signalons celle de Walpole, munie d'un robinet à trois voies permettant l'écoulement du chlorure de potassium souillé. On peut en imaginer un grand nombre dont les dispositions les rendraient propres à tel travail particulier.

## **Lé Potentiomètre. — Principe.**

Sørensen a utilisé pour la mesure de la force électromotrice de l'électrode d'hydrogène, la méthode de compensation de Poggersdorf. Cette méthode est maintenant généralement adoptée avec des modifications de détails variant suivant les auteurs.

Un dispositif simple est représenté (fig. 4). La source auxiliaire de force électro-motrice est constituée par un accumulateur A débitant sur une résistance R. Le curseur B permet d'opposer à la force électromotrice du système électrode hydrogène-élément au calomel, une force électromotrice correspondant à la fraction désirée de la force électromotrice de l'accumulateur. On amène donc à volonté l'appareil de 0 (par exemple un électromètre à mercure ou un galvanomètre à miroir monté en balistique) à n'accuser aucune différence de potentiel. La clef M sert à permettre de rechercher le point d'équilibre par essais successifs. Il convient d'ailleurs, pour faire de bonnes lectures et de ne pas dérégler les appareils, d'opérer par contact **rapide**.

Au moment où les deux potentiels du système se font exacte-

ment équilibre, il suffit de consulter les indications du voltmètre qui doit pouvoir permettre d'apprécier le millivolt. Le voltage est lu à ce moment, et les corrections de température et de pression sont effectuées, le cas échéant. De ce voltage, on déduit la concentration en ions H ou le  $\text{P}_\text{H}$  de la solution examinée.

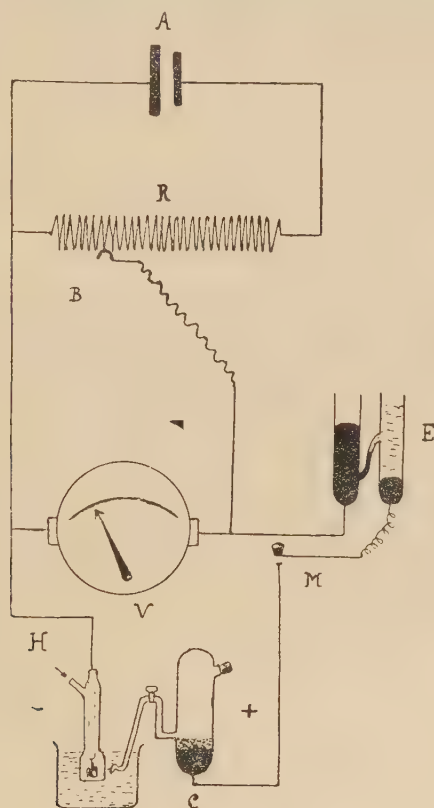


Fig. 4. — Montage d'un millivoltmètre et d'un potentiomètre avec une électrode d'hydrogène.

### Appareils de mesure.

De nombreux appareils de mesure agencés, en équipement complet, existent déjà depuis quelques années en Amérique. En France, depuis peu, quelques constructeurs étudient des appareils pratiques.

Il est toujours possible de monter soi-même un potentiomètre très précis avec un galvanomètre sensible à miroir, ou un petit électromètre à mercure comme appareil de zéro ; le millivoltmètre doit avoir une graduation allant de 0 à 1 v. 25 et permettre l'appréciation du millivolt. Il suffit d'adjoindre à ces appareils un rhéostat à curseur, un élément d'accumulateur, pour disposer d'un ensemble suffisant à des recherches très précises.

### **Le maintien de la température constante.**

Il est nécessaire de maintenir constante la température du système pendant la détermination du P<sub>H</sub>. On peut se contenter d'opérer dans une pièce où la température varie peu et en utilisant des solutions qui soient en équilibre de température avec le milieu.

Si pour des raisons spéciales, on doit opérer à des températures déterminées, différentes de celles du laboratoire, on peut avoir recours à des étuves de préférence chauffées électriquement avec un régulateur sensible.

Il est toujours de bonne précaution de disposer dans l'étuve un récipient contenant du chlorure de calcium desséché, afin d'éviter des condensations de vapeur d'eau sur les connexions électriques des appareils, ce qui causerait des erreurs considérables dans les mesures électriques.

### **Préparation de l'hydrogène.**

Une bonne méthode consiste à préparer l'hydrogène par l'électrolyse de soude étendue, titrant 10 % environ, avec des électrodes de nickel. Clark estime que l'hydrogène préparé de cette façon peut être considéré comme absolument pur après passage sur de l'acide sulfurique concentré et sur un filament de tungstène ou de platine porté au rouge (fixation de la vapeur d'eau, de l'oxygène, et de l'ozone).

On peut aussi, plus simplement, utiliser l'hydrogène comprimé du commerce, facile à se procurer, et dont la pression peut être aisément réduite à la valeur désirée par un détendeur. Cet hydrogène, bien que préparé par électrolyse, contient quelques impuretés

qu'il abandonne en barbotant successivement dans des flacons laveurs remplis de solutions de bichlorure de mercure, de permanganate de potasse, d'acide pyrogallique, d'acide sulfurique dilué et d'eau.

Il y a intérêt à ne pas utiliser, comme la chose a été recommandée par certains, une solution de pyrogallate alcalin, à cause d'un dégagement toujours possible d'oxyde de carbone.

Nous signalons en passant que l'emploi de l'électrode de Hildebrand est particulièrement commode avec l'hydrogène comprimé en tube, à cause des grandes quantités de ce gaz nécessaire au bon fonctionnement de l'appareil.

### Contrôle.

*Appareils de mesure.* — On peut utiliser comme source de potentiel étalon, pour la vérification des appareils, l'élément Weston donnant exactement 1,01830 volts à 20°, du type non saturé, dont le changement de voltage par degré est de 0,000.01 v.

#### *Electrode d'hydrogène.*

Comme le recommandent MM. Kling et Lassieur, on peut utiliser une solution tampon de la formule suivante :

|                               |                     |
|-------------------------------|---------------------|
| Soude normale. . . . .        | 50 cm <sup>3</sup>  |
| Acide acétique normal . . . . | 100 cm <sup>3</sup> |
| Eau distillée. . . . .        | 350 cm <sup>3</sup> |

qui doit donner avec l'électrode d'hydrogène au KCl N/10 à 18° et 760 millimètres de pression barométrique : 604,5 millivolts.

On peut aussi prendre toute autre solution étalon dont on connaît la force électromotrice avec l'électrode d'hydrogène.

Si un gros écart de voltage se produit, changer d'électrode. Vérifier et nettoyer les connections, si l'écart de voltage persiste.

Il faut également penser à une réaction d'hydrogénation se produisant entre la solution et l'électrode par l'intermédiaire du noir de platine. Cette réaction se produit d'autant plus facilement que la couche du noir de platine est plus épaisse.

Dans ce cas il faut abandonner l'électrode d'hydrogène et avoir recours à la méthode colorimétrique ou à l'électrode de quinhydron.

## Electrode de quinhydrone

Einar Biilmann a proposé une électrode de quinhydrone qui permet d'utiliser la méthode électrométrique quand l'emploi de l'électrode d'hydrogène est impossible à cause de l'action réductrice exercée par ce gaz sur certaines solutions en présence de mousse de platine.

Deux types d'électrodes sont décrits, l'un permettant d'opérer sur 15 cm<sup>3</sup> de liquide, l'autre sur quelques gouttes seulement d'échantillon.

L'inconvénient principal de la méthode est qu'il faut mélanger la solution à titrer avec une petite quantité de quinhydrone.

Dans certaines conditions, il peut se produire des réactions entre la quinhydrone et les substances contenues dans l'échantillon à titrer.

Nous renverrons aux mémoires publiés en français par divers savants danois sur l'utilisation de ces électrodes, dont l'emploi n'est pas encore effectué de façon courante, mais qui seront appelés très certainement à rendre de grands services. (Cf. index bibliographique).

**Le  $P_H$  et la concentration en ions ( $H^+$ ) et ( $OH^-$ )  
en fonction de la force électromotrice  
de l'électrode d'hydrogène utilisée  
avec KCl Normal et N/10**

---

Il est commode de pouvoir disposer d'un tableau donnant directement le  $P_H$  et les concentrations en ions  $H^+$  et  $OH^-$  d'une solution, par la simple lecture de la F. E. M. de l'électrode d'hydrogène.

Schmidt et Hoagland ont calculé à partir de la formule de Nernst ces valeurs en correspondance pour l'électrode d'hydrogène utilisée avec une solution de KCl normale et décimale.

Un certain nombre de facteurs peuvent déterminer les modifications dans le voltage de l'électrode d'hydrogène et nécessiter une correction de ces tables que nous reproduisons ici.

*La pression barométrique* n'a que peu d'importance. Une différence de 40 millimètres de mercure ne modifie pas d'un millivolt la force électromotrice de l'électrode. Une correction peut se calculer; elle est positive pour une pression barométrique supérieure à 760 millimètres et, inversement, négative quand elle est inférieure à 760.

*La température* a une influence un peu plus grande sur le potentiel de l'électrode d'hydrogène, influence qui varie légèrement suivant le titre de la solution en ions H. Nous avons établi une courbe permettant de corriger, suivant la température, les indications de la table.

En multipliant les voltages lus, par les facteurs de correction, on obtient la F.E.M. de l'électrode à la température de 25° pour laquelle la table a été calculée.

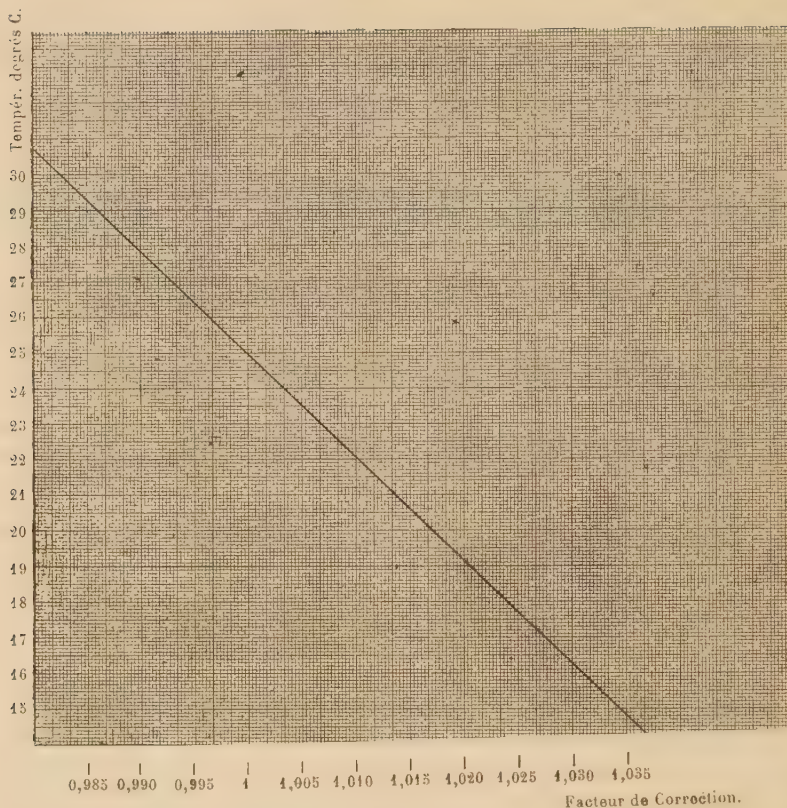


Fig. 6. — Courbe donnant les facteurs de correction des voltages de l'électrode d'hydrogène en fonction de la température.

Les tables de Schmidt et Hoagland sont calculées tous les deux millivolts pour les PH extrêmes ; aux alentours du point neutre, les valeurs sont données tous les millivolts (1).

(1) Nous rappellerons ici la formule de Nernst qui sert de base à tous ces calculs :

$$j_{em} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{(CH)}$$

R, constante des gaz parfaits (volts Coulombs) = 8,31574.

T = température absolue 273,09 + 25°.

F, Constante de Faraday (96.500 Coulombs).

ln, logarithmes naturels.

CH, concentration en ions H.

TABLES

| VOLTAGES LUS                |                                 | P <sub>H</sub> | C <sub>H</sub> <sup>+</sup><br>× N                | C <sub>OH</sub> <sup>-</sup><br>× 10 <sup>-14</sup> |
|-----------------------------|---------------------------------|----------------|---------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|
| Electrode à H<br>KCl normal | Electrode à H<br>KCl décinormal |                |                                                   |                                                     |
| 0.283                       | 0.336                           | 0.000          | 1.000                                             | 1.01                                                |
| 0.285                       | 0.338                           | 0.034          | 0.925                                             | 1.09                                                |
| 0.287                       | 0.340                           | 0.068          | 0.856                                             | 1.18                                                |
| 0.289                       | 0.342                           | 0.101          | 0.792                                             | 1.28                                                |
| 0.291                       | 0.344                           | 0.135          | 0.732                                             | 1.38                                                |
| 0.293                       | 0.346                           | 0.169          | 0.678                                             | 1.49                                                |
| 0.295                       | 0.348                           | 0.203          | 0.627                                             | 1.61                                                |
| 0.297                       | 0.350                           | 0.237          | 0.580                                             | 1.75                                                |
| 0.299                       | 0.352                           | 0.270          | 0.536                                             | 1.89                                                |
| 0.301                       | 0.354                           | 0.304          | 0.496                                             | 2.04                                                |
| 0.303                       | 0.356                           | 0.338          | 0.459                                             | 2.20                                                |
| 0.305                       | 0.358                           | 0.372          | 0.425                                             | 2.38                                                |
| 0.307                       | 0.360                           | 0.406          | 0.393                                             | 2.58                                                |
| 0.309                       | 0.362                           | 0.440          | 0.364                                             | 2.78                                                |
| 0.311                       | 0.364                           | 0.473          | 0.336                                             | 3.01                                                |
| 0.313                       | 0.366                           | 0.507          | 0.311                                             | 3.25                                                |
| 0.315                       | 0.368                           | 0.541          | 0.288                                             | 3.51                                                |
| 0.317                       | 0.370                           | 0.575          | 0.266                                             | 3.80                                                |
| 0.319                       | 0.372                           | 0.609          | 0.246                                             | 4.11                                                |
| 0.321                       | 0.374                           | 0.642          | 0.228                                             | 4.44                                                |
| 0.323                       | 0.376                           | 0.676          | 0.211                                             | 4.80                                                |
| 0.325                       | 0.378                           | 0.710          | 0.195                                             | 5.19                                                |
| 0.327                       | 0.380                           | 0.744          | 0.180                                             | 5.62                                                |
| 0.329                       | 0.382                           | 0.778          | 0.167                                             | 6.06                                                |
| 0.331                       | 0.384                           | 0.811          | 0.154                                             | 6.57                                                |
| 0.333                       | 0.386                           | 0.845          | 0.143                                             | 7.08                                                |
| 0.335                       | 0.388                           | 0.879          | 0.132                                             | 7.67                                                |
| 0.337                       | 0.390                           | 0.913          | 0.122                                             | 8.30                                                |
| 0.339                       | 0.392                           | 0.947          | 0.113                                             | 8.96                                                |
| 0.341                       | 0.394                           | 0.980          | 0.105                                             | 9.64                                                |
|                             |                                 |                | C <sub>H</sub> <sup>+</sup><br>× 10 <sup>-4</sup> | C <sub>OH</sub> <sup>-</sup><br>× 10 <sup>-13</sup> |
| 0.343                       | 0.396                           | 1.014          | 0.968                                             | 1.05                                                |
| 0.345                       | 0.398                           | 1.048          | 0.895                                             | 1.13                                                |
| 0.347                       | 0.400                           | 1.082          | 0.828                                             | 1.22                                                |
| 0.349                       | 0.402                           | 1.116          | 0.766                                             | 1.32                                                |
| 0.351                       | 0.404                           | 1.150          | 0.709                                             | 1.43                                                |
| 0.353                       | 0.406                           | 1.183          | 0.656                                             | 1.54                                                |
| 0.355                       | 0.408                           | 1.217          | 0.607                                             | 1.67                                                |
| 0.357                       | 0.410                           | 1.251          | 0.561                                             | 1.80                                                |
| 0.359                       | 0.412                           | 1.285          | 0.519                                             | 1.95                                                |
| 0.361                       | 0.414                           | 1.319          | 0.480                                             | 2.11                                                |
| 0.363                       | 0.416                           | 1.352          | 0.444                                             | 2.28                                                |
| 0.365                       | 0.418                           | 1.386          | 0.411                                             | 2.46                                                |
| 0.367                       | 0.420                           | 1.420          | 0.380                                             | 2.66                                                |
| 0.369                       | 0.422                           | 1.454          | 0.352                                             | 2.88                                                |
| 0.371                       | 0.424                           | 1.488          | 0.325                                             | 3.11                                                |
| 0.373                       | 0.426                           | 1.521          | 0.301                                             | 3.36                                                |

| VOLTAGES LUS                |                                 | Pn    | Cn <sup>+</sup><br>× 10 <sup>-4</sup> | Con <sup>-</sup><br>× 10 <sup>-13</sup> |
|-----------------------------|---------------------------------|-------|---------------------------------------|-----------------------------------------|
| Electrode à H<br>KCl normal | Electrode à H<br>KCl décinormal |       |                                       |                                         |
| 0.375                       | 0.428                           | 1.555 | 0.278                                 | 3.64                                    |
| 0.377                       | 0.430                           | 1.589 | 0.258                                 | 3.92                                    |
| 0.379                       | 0.432                           | 1.623 | 0.238                                 | 4.25                                    |
| 0.381                       | 0.434                           | 1.657 | 0.221                                 | 4.58                                    |
| 0.383                       | 0.436                           | 1.691 | 0.204                                 | 4.96                                    |
| 0.385                       | 0.438                           | 1.724 | 0.189                                 | 5.35                                    |
| 0.387                       | 0.440                           | 1.758 | 0.175                                 | 5.78                                    |
| 0.389                       | 0.442                           | 1.792 | 0.162                                 | 6.25                                    |
| 0.391                       | 0.444                           | 1.826 | 0.149                                 | 6.79                                    |
| 0.393                       | 0.446                           | 1.860 | 0.138                                 | 7.33                                    |
| 0.395                       | 0.448                           | 1.893 | 0.128                                 | 7.91                                    |
| 0.397                       | 0.450                           | 1.927 | 0.118                                 | 8.58                                    |
| 0.399                       | 0.452                           | 1.961 | 0.109                                 | 9.28                                    |
| 0.401                       | 0.454                           | 1.995 | 0.101                                 | 10.00                                   |

|       |       |       | Cn <sup>+</sup><br>× 10 <sup>-2</sup> | Con <sup>-</sup><br>× 10 <sup>-12</sup> |
|-------|-------|-------|---------------------------------------|-----------------------------------------|
| 0.403 | 0.456 | 2.029 | 0.936                                 | 1.08                                    |
| 0.405 | 0.458 | 2.062 | 0.866                                 | 1.17                                    |
| 0.407 | 0.460 | 2.096 | 0.801                                 | 1.26                                    |
| 0.409 | 0.462 | 2.130 | 0.741                                 | 1.37                                    |
| 0.411 | 0.464 | 2.164 | 0.686                                 | 1.48                                    |
| 0.413 | 0.466 | 2.198 | 0.634                                 | 1.60                                    |
| 0.415 | 0.468 | 2.232 | 0.587                                 | 1.72                                    |
| 0.417 | 0.470 | 2.265 | 0.543                                 | 1.86                                    |
| 0.419 | 0.472 | 2.299 | 0.502                                 | 2.02                                    |
| 0.421 | 0.474 | 2.333 | 0.465                                 | 2.18                                    |
| 0.423 | 0.476 | 2.367 | 0.430                                 | 2.35                                    |
| 0.425 | 0.478 | 2.401 | 0.398                                 | 2.54                                    |
| 0.427 | 0.480 | 2.434 | 0.368                                 | 2.75                                    |
| 0.429 | 0.482 | 2.468 | 0.340                                 | 2.98                                    |
| 0.431 | 0.484 | 2.502 | 0.315                                 | 3.21                                    |
| 0.433 | 0.486 | 2.536 | 0.291                                 | 3.48                                    |
| 0.435 | 0.488 | 2.570 | 0.269                                 | 3.76                                    |
| 0.437 | 0.490 | 2.603 | 0.249                                 | 4.06                                    |
| 0.439 | 0.492 | 2.637 | 0.231                                 | 4.38                                    |
| 0.441 | 0.494 | 2.671 | 0.213                                 | 4.75                                    |
| 0.443 | 0.496 | 2.705 | 0.197                                 | 5.14                                    |
| 0.445 | 0.498 | 2.739 | 0.183                                 | 5.53                                    |
| 0.447 | 0.500 | 2.772 | 0.169                                 | 5.99                                    |
| 0.449 | 0.502 | 2.806 | 0.156                                 | 6.49                                    |
| 0.451 | 0.504 | 2.840 | 0.145                                 | 6.98                                    |
| 0.453 | 0.506 | 2.874 | 0.134                                 | 7.55                                    |
| 0.455 | 0.508 | 2.908 | 0.124                                 | 8.16                                    |
| 0.457 | 0.510 | 2.942 | 0.114                                 | 8.88                                    |
| 0.459 | 0.512 | 2.975 | 0.106                                 | 9.55                                    |

| VOLTAGES LUS                |                                 | Pn    | Cn+<br>× 10 <sup>-3</sup> | Con-<br>× 10 <sup>-11</sup> |
|-----------------------------|---------------------------------|-------|---------------------------|-----------------------------|
| Electrode à H<br>KCl normal | Electrode à H<br>KCl decinormal |       |                           |                             |
| 0.461                       | 0.514                           | 3.009 | 0.979                     | 1.03                        |
| 0.463                       | 0.516                           | 3.043 | 0.906                     | 1.12                        |
| 0.465                       | 0.518                           | 3.077 | 0.838                     | 1.21                        |
| 0.467                       | 0.520                           | 3.111 | 0.775                     | 1.31                        |
| 0.469                       | 0.522                           | 3.144 | 0.717                     | 1.41                        |
| 0.471                       | 0.524                           | 3.178 | 0.663                     | 1.53                        |
| 0.473                       | 0.526                           | 3.212 | 0.614                     | 1.65                        |
| 0.475                       | 0.528                           | 3.246 | 0.568                     | 1.78                        |
| 0.477                       | 0.530                           | 3.280 | 0.525                     | 1.93                        |
| 0.479                       | 0.532                           | 3.313 | 0.486                     | 2.08                        |
| 0.481                       | 0.534                           | 3.347 | 0.450                     | 2.25                        |
| 0.483                       | 0.536                           | 3.381 | 0.416                     | 2.43                        |
| 0.485                       | 0.538                           | 3.415 | 0.385                     | 2.63                        |
| 0.487                       | 0.540                           | 3.449 | 0.356                     | 2.84                        |
| 0.498                       | 0.542                           | 3.483 | 0.329                     | 3.08                        |
| 0.491                       | 0.544                           | 3.516 | 0.305                     | 3.32                        |
| 0.493                       | 0.546                           | 3.550 | 0.282                     | 3.59                        |
| 0.495                       | 0.548                           | 3.584 | 0.261                     | 3.88                        |
| 0.497                       | 0.550                           | 3.618 | 0.241                     | 4.20                        |
| 0.499                       | 0.552                           | 3.652 | 0.223                     | 4.54                        |
| 0.501                       | 0.554                           | 3.685 | 0.206                     | 4.91                        |
| 0.503                       | 0.556                           | 3.719 | 0.191                     | 5.30                        |
| 0.505                       | 0.558                           | 3.753 | 0.177                     | 5.72                        |
| 0.507                       | 0.560                           | 3.787 | 0.163                     | 6.21                        |
| 0.509                       | 0.562                           | 3.821 | 0.151                     | 6.70                        |
| 0.511                       | 0.564                           | 3.854 | 0.140                     | 7.23                        |
| 0.513                       | 0.566                           | 3.888 | 0.129                     | 7.85                        |
| 0.515                       | 0.568                           | 3.922 | 0.120                     | 8.43                        |
| 0.517                       | 0.570                           | 3.956 | 0.111                     | 9.12                        |
| 0.519                       | 0.572                           | 3.990 | 0.102                     | 9.92                        |

|       |       |       | Cn+<br>× 10 <sup>-4</sup> | Con<br>× 10 <sup>-10</sup> |
|-------|-------|-------|---------------------------|----------------------------|
| 0.521 | 0.574 | 4.023 | 0.947                     | 1.07                       |
| 0.522 | 0.575 | 4.040 | 0.911                     | 1.11                       |
| 0.523 | 0.576 | 4.057 | 0.876                     | 1.16                       |
| 0.524 | 0.577 | 4.074 | 0.843                     | 1.20                       |
| 0.525 | 0.578 | 4.091 | 0.811                     | 1.25                       |
| 0.526 | 0.579 | 4.108 | 0.780                     | 1.30                       |
| 0.527 | 0.580 | 4.125 | 0.750                     | 1.35                       |
| 0.528 | 0.581 | 4.142 | 0.721                     | 1.40                       |
| 0.529 | 0.582 | 4.159 | 0.694                     | 1.46                       |
| 0.530 | 0.583 | 4.176 | 0.667                     | 1.52                       |
| 0.531 | 0.584 | 4.193 | 0.642                     | 1.58                       |
| 0.532 | 0.585 | 4.210 | 0.617                     | 1.64                       |
| 0.533 | 0.586 | 4.226 | 0.594                     | 1.70                       |
| 0.534 | 0.587 | 4.243 | 0.571                     | 1.77                       |
| 0.535 | 0.588 | 4.260 | 0.549                     | 1.84                       |
| 0.536 | 0.589 | 4.277 | 0.528                     | 1.92                       |
| 0.537 | 0.590 | 4.294 | 0.508                     | 1.99                       |
| 0.538 | 0.591 | 4.311 | 0.489                     | 2.07                       |

| VOLTAGES LUS                |                                 | Pn    | Cn+              | Con-              |
|-----------------------------|---------------------------------|-------|------------------|-------------------|
| Electrode à H<br>KCl normal | Electrode à H<br>KCl decinormal |       | $\times 10^{-4}$ | $\times 10^{-10}$ |
| 0.539                       | 0.592                           | 4.328 | 0.470            | 2.15              |
| 0.540                       | 0.593                           | 4.345 | 0.452            | 2.24              |
| 0.541                       | 0.594                           | 4.362 | 0.435            | 2.33              |
| 0.542                       | 0.595                           | 4.379 | 0.418            | 2.42              |
| 0.543                       | 0.596                           | 4.395 | 0.402            | 2.52              |
| 0.544                       | 0.597                           | 4.412 | 0.387            | 2.61              |
| 0.545                       | 0.598                           | 4.429 | 0.372            | 2.72              |
| 0.546                       | 0.599                           | 4.446 | 0.358            | 2.83              |
| 0.547                       | 0.600                           | 4.463 | 0.344            | 2.94              |
| 0.548                       | 0.601                           | 4.480 | 0.331            | 3.06              |
| 0.549                       | 0.602                           | 4.497 | 0.319            | 3.17              |
| 0.550                       | 0.603                           | 4.514 | 0.306            | 3.31              |
| 0.551                       | 0.604                           | 4.531 | 0.295            | 3.43              |
| 0.552                       | 0.605                           | 4.548 | 0.283            | 3.58              |
| 0.553                       | 0.606                           | 4.564 | 0.273            | 3.71              |
| 0.554                       | 0.607                           | 4.581 | 0.262            | 3.86              |
| 0.555                       | 0.608                           | 4.598 | 0.252            | 4.02              |
| 0.556                       | 0.609                           | 4.615 | 0.243            | 4.16              |
| 0.557                       | 0.610                           | 4.632 | 0.233            | 4.34              |
| 0.558                       | 0.611                           | 4.649 | 0.224            | 4.52              |
| 0.559                       | 0.612                           | 4.666 | 0.216            | 4.69              |
| 0.560                       | 0.613                           | 4.683 | 0.208            | 4.87              |
| 0.561                       | 0.614                           | 4.700 | 0.200            | 5.06              |
| 0.562                       | 0.615                           | 4.717 | 0.192            | 5.27              |
| 0.563                       | 0.616                           | 4.734 | 0.185            | 5.47              |
| 0.564                       | 0.617                           | 4.750 | 0.178            | 5.69              |
| 0.565                       | 0.618                           | 4.767 | 0.171            | 5.92              |
| 0.566                       | 0.619                           | 4.784 | 0.164            | 6.17              |
| 0.567                       | 0.620                           | 4.801 | 0.158            | 6.41              |
| 0.568                       | 0.621                           | 4.818 | 0.152            | 6.66              |
| 0.569                       | 0.622                           | 4.835 | 0.146            | 6.93              |
| 0.570                       | 0.623                           | 4.852 | 0.141            | 7.18              |
| 0.571                       | 0.624                           | 4.869 | 0.135            | 7.50              |
| 0.572                       | 0.625                           | 4.886 | 0.130            | 7.78              |
| 0.573                       | 0.626                           | 4.903 | 0.125            | 8.10              |
| 0.574                       | 0.627                           | 4.920 | 0.120            | 8.43              |
| 0.575                       | 0.628                           | 4.936 | 0.116            | 8.72              |
| 0.576                       | 0.629                           | 4.953 | 0.111            | 9.12              |
| 0.577                       | 0.630                           | 4.970 | 0.107            | 9.46              |
| 0.578                       | 0.631                           | 4.987 | 0.103            | 9.83              |
|                             |                                 |       | Cu+              | Con-              |
|                             |                                 |       | $\times 10^{-3}$ | $\times 10^{-9}$  |
| 0.579                       | 0.632                           | 5.004 | 0.991            | 1.02              |
| 0.580                       | 0.633                           | 5.021 | 0.953            | 1.06              |
| 0.581                       | 0.634                           | 5.038 | 0.916            | 1.10              |
| 0.582                       | 0.635                           | 5.055 | 0.881            | 1.15              |
| 0.583                       | 0.636                           | 5.072 | 0.848            | 1.19              |
| 0.584                       | 0.637                           | 5.089 | 0.815            | 1.24              |
| 0.585                       | 0.638                           | 5.106 | 0.784            | 1.29              |
| 0.586                       | 0.639                           | 5.122 | 0.754            | 1.34              |

| VOLTAGES LUS                |                                 |                |                                                   |                                                    |
|-----------------------------|---------------------------------|----------------|---------------------------------------------------|----------------------------------------------------|
| Electrode à H<br>KCl normal | Electrode à H<br>KCl décinormal | P <sub>H</sub> | C <sub>H</sub> <sup>+</sup><br>× 10 <sup>-5</sup> | C <sub>OH</sub> <sup>-</sup><br>× 10 <sup>-9</sup> |
| 0.587                       | 0.640                           | 5.139          | 0.725                                             | 1.40                                               |
| 0.588                       | 0.641                           | 5.156          | 0.698                                             | 1.45                                               |
| 0.589                       | 0.642                           | 5.173          | 0.671                                             | 1.51                                               |
| 0.590                       | 0.643                           | 5.190          | 0.646                                             | 1.57                                               |
| 0.591                       | 0.644                           | 5.207          | 0.621                                             | 1.63                                               |
| 0.592                       | 0.645                           | 5.224          | 0.597                                             | 1.70                                               |
| 0.593                       | 0.646                           | 5.241          | 0.574                                             | 1.76                                               |
| 0.594                       | 0.647                           | 5.258          | 0.552                                             | 1.83                                               |
| 0.595                       | 0.648                           | 5.275          | 0.531                                             | 1.91                                               |
| 0.596                       | 0.649                           | 5.292          | 0.511                                             | 1.98                                               |
| 0.597                       | 0.650                           | 5.308          | 0.492                                             | 2.06                                               |
| 0.598                       | 0.651                           | 5.325          | 0.473                                             | 2.14                                               |
| 0.599                       | 0.652                           | 5.342          | 0.455                                             | 2.22                                               |
| 0.600                       | 0.653                           | 5.359          | 0.437                                             | 2.32                                               |
| 0.601                       | 0.654                           | 5.376          | 0.421                                             | 2.40                                               |
| 0.602                       | 0.655                           | 5.393          | 0.405                                             | 2.50                                               |
| 0.603                       | 0.656                           | 5.410          | 0.390                                             | 2.59                                               |
| 0.604                       | 0.657                           | 5.427          | 0.374                                             | 2.71                                               |
| 0.605                       | 0.658                           | 5.444          | 0.360                                             | 2.81                                               |
| 0.606                       | 0.659                           | 5.461          | 0.346                                             | 2.92                                               |
| 0.607                       | 0.660                           | 5.478          | 0.333                                             | 3.04                                               |
| 0.608                       | 0.661                           | 5.495          | 0.320                                             | 3.16                                               |
| 0.609                       | 0.662                           | 5.511          | 0.308                                             | 3.29                                               |
| 0.610                       | 0.663                           | 5.528          | 0.296                                             | 3.42                                               |
| 0.611                       | 0.664                           | 5.545          | 0.285                                             | 3.55                                               |
| 0.612                       | 0.665                           | 5.562          | 0.274                                             | 3.69                                               |
| 0.613                       | 0.666                           | 5.579          | 0.264                                             | 3.83                                               |
| 0.614                       | 0.667                           | 5.596          | 0.254                                             | 3.98                                               |
| 0.615                       | 0.668                           | 5.613          | 0.244                                             | 4.15                                               |
| 0.616                       | 0.669                           | 5.630          | 0.235                                             | 4.31                                               |
| 0.617                       | 0.670                           | 5.647          | 0.226                                             | 4.48                                               |
| 0.618                       | 0.671                           | 5.664          | 0.217                                             | 4.66                                               |
| 0.619                       | 0.672                           | 5.681          | 0.209                                             | 4.84                                               |
| 0.620                       | 0.673                           | 5.697          | 0.201                                             | 5.03                                               |
| 0.621                       | 0.674                           | 5.714          | 0.193                                             | 5.24                                               |
| 0.622                       | 0.675                           | 5.731          | 0.186                                             | 5.44                                               |
| 0.623                       | 0.676                           | 5.748          | 0.179                                             | 5.65                                               |
| 0.624                       | 0.677                           | 5.765          | 0.172                                             | 5.88                                               |
| 0.625                       | 0.678                           | 5.782          | 0.165                                             | 6.13                                               |
| 0.626                       | 0.679                           | 5.799          | 0.159                                             | 6.36                                               |
| 0.627                       | 0.680                           | 5.816          | 0.153                                             | 6.61                                               |
| 0.628                       | 0.681                           | 5.833          | 0.147                                             | 6.88                                               |
| 0.629                       | 0.682                           | 5.850          | 0.141                                             | 7.18                                               |
| 0.630                       | 0.683                           | 5.866          | 0.136                                             | 7.44                                               |
| 0.631                       | 0.684                           | 5.883          | 0.131                                             | 7.73                                               |
| 0.632                       | 0.685                           | 5.900          | 0.126                                             | 8.03                                               |
| 0.633                       | 0.686                           | 5.917          | 0.121                                             | 8.36                                               |
| 0.634                       | 0.687                           | 5.934          | 0.116                                             | 8.72                                               |
| 0.635                       | 0.688                           | 5.951          | 0.112                                             | 9.04                                               |
| 0.636                       | 0.689                           | 5.968          | 0.108                                             | 9.37                                               |
| 0.637                       | 0.690                           | 5.985          | 0.104                                             | 9.73                                               |

| VOLTAGES LUS                |                                 | P <sub>H</sub> | C <sub>H</sub> <sup>+</sup><br>× 10 <sup>-6</sup> | C <sub>OH</sub> <sup>-</sup><br>× 10 <sup>-8</sup> |
|-----------------------------|---------------------------------|----------------|---------------------------------------------------|----------------------------------------------------|
| Electrode à H<br>KCl normal | Electrode à H<br>KCl decinormal |                |                                                   |                                                    |
| 0.638                       | 0.691                           | 6.002          | 0.996                                             | 1.02                                               |
| 0.639                       | 0.692                           | 6.019          | 0.958                                             | 1.06                                               |
| 0.640                       | 0.693                           | 6.036          | 0.921                                             | 1.10                                               |
| 0.641                       | 0.694                           | 6.052          | 0.886                                             | 1.14                                               |
| 0.642                       | 0.695                           | 6.069          | 0.852                                             | 1.19                                               |
| 0.643                       | 0.696                           | 6.086          | 0.820                                             | 1.23                                               |
| 0.644                       | 0.697                           | 6.103          | 0.789                                             | 1.28                                               |
| 0.645                       | 0.698                           | 6.120          | 0.758                                             | 1.34                                               |
| 0.646                       | 0.699                           | 6.137          | 0.729                                             | 1.39                                               |
| 0.647                       | 0.700                           | 6.154          | 0.702                                             | 1.44                                               |
| 0.648                       | 0.701                           | 6.171          | 0.675                                             | 1.50                                               |
| 0.649                       | 0.702                           | 6.188          | 0.649                                             | 1.56                                               |
| 0.650                       | 0.703                           | 6.204          | 0.625                                             | 1.62                                               |
| 0.651                       | 0.704                           | 6.221          | 0.601                                             | 1.68                                               |
| 0.652                       | 0.705                           | 6.238          | 0.578                                             | 1.75                                               |
| 0.653                       | 0.706                           | 6.255          | 0.556                                             | 1.82                                               |
| 0.654                       | 0.707                           | 6.272          | 0.535                                             | 1.89                                               |
| 0.655                       | 0.708                           | 6.289          | 0.514                                             | 1.97                                               |
| 0.656                       | 0.709                           | 6.306          | 0.495                                             | 2.04                                               |
| 0.657                       | 0.710                           | 6.323          | 0.476                                             | 2.13                                               |
| 0.658                       | 0.711                           | 6.340          | 0.458                                             | 2.21                                               |
| 0.659                       | 0.712                           | 6.357          | 0.440                                             | 2.30                                               |
| 0.660                       | 0.713                           | 6.373          | 0.423                                             | 2.39                                               |
| 0.661                       | 0.714                           | 6.390          | 0.407                                             | 2.49                                               |
| 0.662                       | 0.715                           | 6.407          | 0.392                                             | 2.58                                               |
| 0.663                       | 0.716                           | 6.424          | 0.377                                             | 2.68                                               |
| 0.664                       | 0.717                           | 6.441          | 0.362                                             | 2.80                                               |
| 0.665                       | 0.718                           | 6.458          | 0.348                                             | 2.91                                               |
| 0.666                       | 0.719                           | 6.475          | 0.335                                             | 3.02                                               |
| 0.667                       | 0.720                           | 6.492          | 0.332                                             | 3.11                                               |
| 0.668                       | 0.721                           | 6.509          | 0.310                                             | 3.26                                               |
| 0.669                       | 0.722                           | 6.526          | 0.298                                             | 3.40                                               |
| 0.670                       | 0.723                           | 6.543          | 0.287                                             | 3.53                                               |
| 0.671                       | 0.724                           | 6.559          | 0.276                                             | 3.67                                               |
| 0.672                       | 0.725                           | 6.576          | 0.265                                             | 3.82                                               |
| 0.673                       | 0.726                           | 6.593          | 0.255                                             | 3.97                                               |
| 0.674                       | 0.727                           | 6.610          | 0.245                                             | 4.13                                               |
| 0.675                       | 0.728                           | 6.627          | 0.236                                             | 4.29                                               |
| 0.676                       | 0.729                           | 6.644          | 0.227                                             | 4.46                                               |
| 0.677                       | 0.730                           | 6.661          | 0.218                                             | 4.64                                               |
| 0.678                       | 0.731                           | 6.678          | 0.210                                             | 4.82                                               |
| 0.679                       | 0.732                           | 6.695          | 0.202                                             | 5.01                                               |
| 0.680                       | 0.733                           | 6.712          | 0.194                                             | 5.22                                               |
| 0.681                       | 0.734                           | 6.728          | 0.187                                             | 5.41                                               |
| 0.682                       | 0.735                           | 6.745          | 0.180                                             | 5.62                                               |
| 0.683                       | 0.736                           | 6.762          | 0.173                                             | 5.85                                               |
| 0.684                       | 0.737                           | 6.779          | 0.166                                             | 6.10                                               |
| 0.685                       | 0.738                           | 6.796          | 0.160                                             | 6.32                                               |
| 0.686                       | 0.739                           | 6.813          | 0.154                                             | 6.57                                               |
| 0.687                       | 0.740                           | 6.830          | 0.148                                             | 6.84                                               |
| 0.688                       | 0.741                           | 6.847          | 0.142                                             | 7.13                                               |
| 0.689                       | 0.742                           | 6.864          | 0.137                                             | 7.39                                               |

| VOLTAGES LUS                |                                 |                |                                                   |                                                   |
|-----------------------------|---------------------------------|----------------|---------------------------------------------------|---------------------------------------------------|
| Electrode à H<br>KCl normal | Electrode à H<br>KCl décinormal | P <sub>H</sub> | C <sub>H</sub> <sup>+</sup><br>× 10 <sup>-6</sup> | C <sub>H</sub> <sup>-</sup><br>× 10 <sup>-8</sup> |
| 0.690                       | 0.743                           | 6.881          | 0.132                                             | 7.67                                              |
| 0.691                       | 0.744                           | 6.898          | 0.127                                             | 7.97                                              |
| 0.692                       | 0.745                           | 6.914          | 0.122                                             | 8.30                                              |
| 0.693                       | 0.746                           | 6.931          | 0.117                                             | 8.65                                              |
| 0.694                       | 0.747                           | 6.948          | 0.113                                             | 8.96                                              |
| 0.695                       | 0.748                           | 6.965          | 0.108                                             | 9.37                                              |
| 0.696                       | 0.749                           | 6.982          | 0.104                                             | 9.73                                              |
| *0.697                      | 0.750                           | 6.999          | 0.100                                             | 10.12                                             |
|                             |                                 |                |                                                   |                                                   |
|                             |                                 |                | C <sub>H</sub> <sup>+</sup><br>× 10 <sup>-7</sup> | C <sub>H</sub> <sup>-</sup><br>× 10 <sup>-7</sup> |
| 0.698                       | 0.751                           | 7.016          | 0.964                                             | 1.05                                              |
| 0.699                       | 0.752                           | 7.033          | 0.927                                             | 1.09                                              |
| 0.700                       | 0.753                           | 7.050          | 0.892                                             | 1.13                                              |
| 0.701                       | 0.754                           | 7.067          | 0.858                                             | 1.18                                              |
| 0.702                       | 0.755                           | 7.084          | 0.825                                             | 1.23                                              |
| 0.703                       | 0.756                           | 7.100          | 0.794                                             | 1.27                                              |
| 0.704                       | 0.757                           | 7.117          | 0.763                                             | 1.33                                              |
| 0.705                       | 0.758                           | 7.134          | 0.734                                             | 1.38                                              |
| 0.706                       | 0.759                           | 7.151          | 0.706                                             | 1.43                                              |
| 0.707                       | 0.760                           | 7.168          | 0.679                                             | 1.49                                              |
| 0.708                       | 0.761                           | 7.185          | 0.653                                             | 1.55                                              |
| 0.709                       | 0.762                           | 7.202          | 0.628                                             | 1.61                                              |
| 0.710                       | 0.763                           | 7.219          | 0.604                                             | 1.68                                              |
| 0.711                       | 0.764                           | 7.236          | 0.581                                             | 1.74                                              |
| 0.712                       | 0.765                           | 7.253          | 0.559                                             | 1.81                                              |
| 0.713                       | 0.766                           | 7.269          | 0.538                                             | 1.88                                              |
| 0.714                       | 0.767                           | 7.286          | 0.517                                             | 1.96                                              |
| 0.715                       | 0.778                           | 7.303          | 0.497                                             | 2.04                                              |
| 0.716                       | 0.769                           | 7.320          | 0.478                                             | 2.12                                              |
| 0.717                       | 0.770                           | 7.337          | 0.460                                             | 2.20                                              |
| 0.718                       | 0.771                           | 7.354          | 0.443                                             | 2.28                                              |
| 0.719                       | 0.772                           | 7.371          | 0.426                                             | 2.38                                              |
| 0.720                       | 0.773                           | 7.388          | 0.409                                             | 2.47                                              |
| 0.721                       | 0.774                           | 7.405          | 0.394                                             | 2.57                                              |
| 0.722                       | 0.775                           | 7.422          | 0.379                                             | 2.67                                              |
| 0.723                       | 0.776                           | 7.439          | 0.364                                             | 2.78                                              |
| 0.724                       | 0.777                           | 7.455          | 0.350                                             | 2.89                                              |
| 0.725                       | 0.778                           | 7.472          | 0.337                                             | 3.00                                              |
| 0.726                       | 0.779                           | 7.489          | 0.324                                             | 3.12                                              |
| 0.727                       | 0.780                           | 7.506          | 0.312                                             | 3.24                                              |
| 0.728                       | 0.781                           | 7.523          | 0.300                                             | 3.37                                              |
| 0.729                       | 0.782                           | 7.540          | 0.288                                             | 3.51                                              |
| 0.730                       | 0.783                           | 7.557          | 0.277                                             | 3.65                                              |
| 0.731                       | 0.784                           | 7.574          | 0.267                                             | 3.79                                              |
| 0.732                       | 0.785                           | 7.591          | 0.257                                             | 3.94                                              |
| 0.733                       | 0.786                           | 7.608          | 0.247                                             | 4.10                                              |

---

\* Neutralité.

| VOLTAGES LUS                |                                 | P <sub>H</sub> | C <sub>H</sub> <sup>+</sup><br>× 10 <sup>-7</sup> | C <sub>OH</sub> <sup>-</sup><br>× 10 <sup>-7</sup> |
|-----------------------------|---------------------------------|----------------|---------------------------------------------------|----------------------------------------------------|
| Electrode à H<br>KCl normal | Electrode à H<br>KCl décinormal |                |                                                   |                                                    |
| 0.734                       | 0.787                           | 7.624          | 0.238                                             | 4.25                                               |
| 0.735                       | 0.788                           | 7.641          | 0.228                                             | 4.44                                               |
| 0.736                       | 0.789                           | 7.658          | 0.220                                             | 4.60                                               |
| 0.737                       | 0.790                           | 7.675          | 0.211                                             | 4.80                                               |
| 0.738                       | 0.791                           | 7.692          | 0.203                                             | 4.99                                               |
| 0.739                       | 0.792                           | 7.709          | 0.195                                             | 5.19                                               |
| 0.740                       | 0.793                           | 7.726          | 0.188                                             | 5.38                                               |
| 0.741                       | 0.794                           | 7.743          | 0.181                                             | 5.59                                               |
| 0.742                       | 0.795                           | 7.760          | 0.174                                             | 5.82                                               |
| 0.743                       | 0.796                           | 7.777          | 0.167                                             | 6.06                                               |
| 0.744                       | 0.797                           | 7.794          | 0.161                                             | 6.29                                               |
| 0.745                       | 0.798                           | 7.810          | 0.155                                             | 6.53                                               |
| 0.746                       | 0.799                           | 7.827          | 0.149                                             | 6.79                                               |
| 0.747                       | 0.800                           | 7.844          | 0.143                                             | 7.08                                               |
| 0.748                       | 0.801                           | 7.861          | 0.138                                             | 7.33                                               |
| 0.749                       | 0.802                           | 7.878          | 0.132                                             | 7.67                                               |
| 0.750                       | 0.803                           | 7.895          | 0.127                                             | 7.97                                               |
| 0.751                       | 0.804                           | 7.912          | 0.123                                             | 8.23                                               |
| 0.752                       | 0.805                           | 7.929          | 0.118                                             | 8.58                                               |
| 0.753                       | 0.806                           | 7.946          | 0.113                                             | 8.96                                               |
| 0.754                       | 0.807                           | 7.963          | 0.109                                             | 9.28                                               |
| 0.755                       | 0.808                           | 7.980          | 0.105                                             | 9.64                                               |
| 0.756                       | 0.809                           | 7.996          | 0.101                                             | 10.02                                              |
|                             |                                 |                | C <sub>H</sub> <sup>+</sup><br>× 10 <sup>-8</sup> | C <sub>OH</sub> <sup>-</sup><br>× 10 <sup>-6</sup> |
| 0.757                       | 0.810                           | 8.013          | 0.970                                             | 1.04                                               |
| 0.758                       | 0.811                           | 8.030          | 0.933                                             | 1.08                                               |
| 0.759                       | 0.812                           | 8.047          | 0.897                                             | 1.13                                               |
| 0.760                       | 0.813                           | 8.064          | 0.863                                             | 1.17                                               |
| 0.761                       | 0.814                           | 8.081          | 0.830                                             | 1.22                                               |
| 0.762                       | 0.815                           | 8.098          | 0.798                                             | 1.27                                               |
| 0.763                       | 0.816                           | 8.115          | 0.768                                             | 1.32                                               |
| 0.764                       | 0.817                           | 8.132          | 0.739                                             | 1.37                                               |
| 0.765                       | 0.818                           | 8.149          | 0.710                                             | 1.43                                               |
| 0.766                       | 0.819                           | 8.165          | 0.683                                             | 1.48                                               |
| 0.767                       | 0.820                           | 8.182          | 0.657                                             | 1.54                                               |
| 0.768                       | 0.821                           | 8.199          | 0.632                                             | 1.60                                               |
| 0.769                       | 0.822                           | 8.216          | 0.608                                             | 1.66                                               |
| 0.770                       | 0.823                           | 8.233          | 0.585                                             | 1.73                                               |
| 0.771                       | 0.824                           | 8.250          | 0.562                                             | 1.80                                               |
| 0.772                       | 0.825                           | 8.267          | 0.541                                             | 1.87                                               |
| 0.773                       | 0.826                           | 8.284          | 0.520                                             | 1.95                                               |
| 0.774                       | 0.827                           | 8.301          | 0.500                                             | 2.02                                               |
| 0.775                       | 0.828                           | 8.318          | 0.481                                             | 2.10                                               |
| 0.776                       | 0.829                           | 8.335          | 0.463                                             | 2.19                                               |
| 0.777                       | 0.830                           | 8.351          | 0.445                                             | 2.27                                               |
| 0.778                       | 0.831                           | 8.368          | 0.428                                             | 2.36                                               |
| 0.779                       | 0.832                           | 8.385          | 0.412                                             | 2.46                                               |
| 0.780                       | 0.833                           | 8.402          | 0.396                                             | 2.56                                               |
| 0.781                       | 0.834                           | 8.419          | 0.381                                             | 2.66                                               |

| VOLTAGES LUS                |                                 | P <sub>H</sub> | C <sub>H</sub> <sup>+</sup><br>× 10 <sup>-8</sup> | C <sub>OH</sub> <sup>-</sup><br>× 10 <sup>-6</sup> |
|-----------------------------|---------------------------------|----------------|---------------------------------------------------|----------------------------------------------------|
| Electrode à H<br>KCl normal | Electrode à H<br>KCl decinormal |                |                                                   |                                                    |
| 0.782                       | 0.835                           | 8.436          | 0.367                                             | 2.76                                               |
| 0.783                       | 0.836                           | 8.453          | 0.353                                             | 2.87                                               |
| 0.784                       | 0.837                           | 8.470          | 0.339                                             | 2.99                                               |
| 0.785                       | 0.838                           | 8.487          | 0.326                                             | 3.10                                               |
| 0.786                       | 0.839                           | 8.504          | 0.314                                             | 3.22                                               |
| 0.787                       | 0.840                           | 8.521          | 0.302                                             | 3.35                                               |
| 0.788                       | 0.841                           | 8.537          | 0.290                                             | 3.49                                               |
| 0.789                       | 0.842                           | 8.554          | 0.279                                             | 3.63                                               |
| 0.790                       | 0.843                           | 8.571          | 0.269                                             | 3.76                                               |
| 0.791                       | 0.844                           | 8.588          | 0.258                                             | 3.92                                               |
| 0.792                       | 0.845                           | 8.605          | 0.248                                             | 4.08                                               |
| 0.793                       | 0.846                           | 8.622          | 0.239                                             | 4.23                                               |
| 0.794                       | 0.847                           | 8.669          | 0.230                                             | 4.40                                               |
| 0.795                       | 0.848                           | 8.656          | 0.221                                             | 4.58                                               |
| 0.796                       | 0.849                           | 8.673          | 0.213                                             | 4.75                                               |
| 0.797                       | 0.850                           | 8.690          | 0.204                                             | 4.96                                               |
| 0.798                       | 0.851                           | 8.706          | 0.197                                             | 5.14                                               |
| 0.799                       | 0.852                           | 8.723          | 0.189                                             | 5.35                                               |
| 0.800                       | 0.853                           | 8.740          | 0.182                                             | 5.56                                               |
| 0.801                       | 0.854                           | 8.757          | 0.175                                             | 5.78                                               |
| 0.802                       | 0.855                           | 8.774          | 0.168                                             | 6.02                                               |
| 0.803                       | 0.856                           | 8.791          | 0.162                                             | 6.25                                               |
| 0.804                       | 0.857                           | 8.808          | 0.156                                             | 6.49                                               |
| 0.805                       | 0.858                           | 8.825          | 0.150                                             | 6.75                                               |
| 0.806                       | 0.859                           | 8.842          | 0.144                                             | 7.03                                               |
| 0.807                       | 0.860                           | 8.859          | 0.139                                             | 7.28                                               |
| 0.808                       | 0.861                           | 8.876          | 0.133                                             | 7.61                                               |
| 0.809                       | 0.862                           | 8.892          | 0.128                                             | 7.91                                               |
| 0.810                       | 0.863                           | 8.909          | 0.123                                             | 8.23                                               |
| 0.811                       | 0.864                           | 8.926          | 0.119                                             | 8.50                                               |
| 0.812                       | 0.865                           | 8.943          | 0.114                                             | 8.88                                               |
| 0.813                       | 0.866                           | 8.960          | 0.110                                             | 9.20                                               |
| 0.814                       | 0.867                           | 8.977          | 0.106                                             | 9.55                                               |
| 0.815                       | 0.868                           | 8.994          | 0.101                                             | 10.00                                              |
|                             |                                 |                | C <sub>H</sub> <sup>+</sup><br>× 10 <sup>-9</sup> | C <sub>OH</sub> <sup>-</sup><br>× 10 <sup>-5</sup> |
| 0.816                       | 0.869                           | 9.011          | 0.975                                             | 1.04                                               |
| 0.817                       | 0.870                           | 9.028          | 0.938                                             | 1.08                                               |
| 0.818                       | 0.871                           | 9.045          | 0.902                                             | 1.12                                               |
| 0.819                       | 0.872                           | 9.062          | 0.868                                             | 1.17                                               |
| 0.820                       | 0.873                           | 9.078          | 0.835                                             | 1.21                                               |
| 0.821                       | 0.874                           | 9.095          | 0.803                                             | 1.26                                               |
| 0.822                       | 0.875                           | 9.112          | 0.772                                             | 1.31                                               |
| 0.823                       | 0.876                           | 9.129          | 0.743                                             | 1.36                                               |
| 0.824                       | 0.877                           | 9.146          | 0.714                                             | 1.42                                               |
| 0.825                       | 0.878                           | 9.163          | 0.687                                             | 1.47                                               |
| 0.826                       | 0.879                           | 9.180          | 0.661                                             | 1.53                                               |
| 0.827                       | 0.880                           | 9.197          | 0.636                                             | 1.59                                               |
| 0.828                       | 0.881                           | 9.214          | 0.611                                             | 1.66                                               |
| 0.829                       | 0.882                           | 9.231          | 0.588                                             | 1.72                                               |

| VOLTAGES LUS                |                                 | PH     | C <sub>H</sub> <sup>+</sup><br>× 10 <sup>-9</sup>  | C <sub>OH</sub> <sup>-</sup><br>× 10 <sup>-5</sup> |
|-----------------------------|---------------------------------|--------|----------------------------------------------------|----------------------------------------------------|
| Electrode à H<br>KCl normal | Electrode à H<br>KCl decinormal |        |                                                    |                                                    |
| 0.830                       | 0.883                           | 9.248  | 0.566                                              | 1.79                                               |
| 0.831                       | 0.884                           | 9.264  | 0.544                                              | 1.86                                               |
| 0.832                       | 0.885                           | 9.281  | 0.523                                              | 1.93                                               |
| 0.833                       | 0.886                           | 9.298  | 0.503                                              | 2.01                                               |
| 0.834                       | 0.887                           | 9.315  | 0.484                                              | 2.09                                               |
| 0.835                       | 0.888                           | 9.332  | 0.466                                              | 2.17                                               |
| 0.836                       | 0.889                           | 9.349  | 0.448                                              | 2.26                                               |
| 0.837                       | 0.890                           | 9.366  | 0.431                                              | 2.35                                               |
| 0.838                       | 0.891                           | 9.383  | 0.414                                              | 2.44                                               |
| 0.839                       | 0.892                           | 9.400  | 0.398                                              | 2.54                                               |
| 0.840                       | 0.893                           | 9.417  | 0.383                                              | 2.64                                               |
| 0.841                       | 0.894                           | 9.434  | 0.369                                              | 2.74                                               |
| 0.842                       | 0.895                           | 9.450  | 0.354                                              | 2.86                                               |
| 0.843                       | 0.896                           | 9.467  | 0.341                                              | 2.97                                               |
| 0.844                       | 0.897                           | 9.484  | 0.328                                              | 3.09                                               |
| 0.845                       | 0.898                           | 9.501  | 0.315                                              | 3.21                                               |
| 0.846                       | 0.899                           | 9.518  | 0.304                                              | 3.33                                               |
| 0.847                       | 0.900                           | 9.535  | 0.292                                              | 3.47                                               |
| 0.848                       | 0.901                           | 9.552  | 0.281                                              | 3.60                                               |
| 0.849                       | 0.902                           | 9.569  | 0.270                                              | 3.75                                               |
| 0.850                       | 0.903                           | 9.585  | 0.260                                              | 3.89                                               |
| 0.851                       | 0.904                           | 9.602  | 0.250                                              | 4.05                                               |
| 0.852                       | 0.905                           | 9.619  | 0.240                                              | 4.22                                               |
| 0.853                       | 0.906                           | 9.636  | 0.231                                              | 4.38                                               |
| 0.854                       | 0.907                           | 9.653  | 0.222                                              | 4.56                                               |
| 0.855                       | 0.908                           | 9.670  | 0.214                                              | 4.73                                               |
| 0.856                       | 0.909                           | 9.687  | 0.206                                              | 4.91                                               |
| 0.857                       | 0.910                           | 9.704  | 0.198                                              | 5.11                                               |
| 0.858                       | 0.911                           | 9.721  | 0.190                                              | 5.33                                               |
| 0.859                       | 0.912                           | 9.738  | 0.183                                              | 5.53                                               |
| 0.860                       | 0.913                           | 9.755  | 0.176                                              | 5.75                                               |
| 0.861                       | 0.914                           | 9.772  | 0.169                                              | 5.99                                               |
| 0.862                       | 0.915                           | 9.788  | 0.163                                              | 6.21                                               |
| 0.863                       | 0.916                           | 9.805  | 0.157                                              | 6.45                                               |
| 0.864                       | 0.917                           | 9.822  | 0.151                                              | 6.70                                               |
| 0.865                       | 0.918                           | 9.839  | 0.145                                              | 6.98                                               |
| 0.866                       | 0.919                           | 9.856  | 0.139                                              | 7.28                                               |
| 0.867                       | 0.920                           | 9.873  | 0.134                                              | 7.55                                               |
| 0.868                       | 0.921                           | 9.890  | 0.129                                              | 7.84                                               |
| 0.869                       | 0.922                           | 9.907  | 0.124                                              | 8.16                                               |
| 0.870                       | 0.923                           | 9.924  | 0.119                                              | 8.50                                               |
| 0.871                       | 0.924                           | 9.941  | 0.115                                              | 8.80                                               |
| 0.872                       | 0.925                           | 9.958  | 0.110                                              | 9.20                                               |
| 0.873                       | 0.926                           | 9.974  | 0.106                                              | 9.55                                               |
| 0.874                       | 0.927                           | 9.991  | 0.102                                              | 9.92                                               |
|                             |                                 |        | C <sub>H</sub> <sup>+</sup><br>× 10 <sup>-10</sup> | C <sub>OH</sub> <sup>-</sup><br>× 10 <sup>-4</sup> |
| 0.875                       | 0.928                           | 10.008 | 0.981                                              | 1.03                                               |
| 0.877                       | 0.930                           | 10.042 | 0.908                                              | 1.11                                               |
| 0.879                       | 0.932                           | 10.076 | 0.840                                              | 1.20                                               |

| VOLTAGES LUS                |                                 | P <sub>H</sub> | C <sub>H</sub> <sup>+</sup><br>× 10 <sup>-10</sup> | C <sub>OH</sub> <sup>-</sup><br>× 10 <sup>-4</sup> |
|-----------------------------|---------------------------------|----------------|----------------------------------------------------|----------------------------------------------------|
| Electrode à H<br>KCl normal | Electrode à H<br>KCl décimormal |                |                                                    |                                                    |
| 0.881                       | 0.934                           | 10.110         | 0.777                                              | 1.30                                               |
| 0.883                       | 0.936                           | 10.143         | 0.719                                              | 1.41                                               |
| 0.885                       | 0.938                           | 10.177         | 0.665                                              | 1.52                                               |
| 0.887                       | 0.940                           | 10.211         | 0.615                                              | 1.65                                               |
| 0.889                       | 0.942                           | 10.245         | 0.569                                              | 1.78                                               |
| 0.891                       | 0.944                           | 10.279         | 0.526                                              | 1.92                                               |
| 0.893                       | 0.946                           | 10.313         | 0.487                                              | 2.08                                               |
| 0.895                       | 0.948                           | 10.346         | 0.451                                              | 2.24                                               |
| 0.897                       | 0.950                           | 10.380         | 0.417                                              | 2.43                                               |
| 0.899                       | 0.952                           | 10.414         | 0.386                                              | 2.62                                               |
| 0.901                       | 0.954                           | 10.448         | 0.357                                              | 2.83                                               |
| 0.903                       | 0.956                           | 10.481         | 0.330                                              | 3.07                                               |
| 0.905                       | 0.958                           | 10.515         | 0.305                                              | 3.32                                               |
| 0.907                       | 0.960                           | 10.549         | 0.282                                              | 3.59                                               |
| 0.909                       | 0.962                           | 10.583         | 0.261                                              | 3.88                                               |
| 0.911                       | 0.964                           | 10.617         | 0.242                                              | 4.18                                               |
| 0.913                       | 0.966                           | 10.651         | 0.224                                              | 4.52                                               |
| 0.915                       | 0.968                           | 10.684         | 0.207                                              | 4.89                                               |
| 0.917                       | 0.970                           | 10.718         | 0.191                                              | 5.30                                               |
| 0.919                       | 0.972                           | 10.752         | 0.177                                              | 5.72                                               |
| 0.921                       | 0.974                           | 10.786         | 0.164                                              | 6.17                                               |
| 0.923                       | 0.976                           | 10.820         | 0.152                                              | 6.66                                               |
| 0.925                       | 0.978                           | 10.853         | 0.140                                              | 7.23                                               |
| 0.927                       | 0.980                           | 10.887         | 0.130                                              | 7.78                                               |
| 0.929                       | 0.982                           | 10.921         | 0.120                                              | 8.43                                               |
| 0.931                       | 0.984                           | 10.955         | 0.111                                              | 9.12                                               |
| 0.933                       | 0.986                           | 10.989         | 0.103                                              | 9.83                                               |
|                             |                                 |                | C <sub>H</sub> <sup>+</sup><br>× 10 <sup>-11</sup> | C <sub>OH</sub> <sup>-</sup><br>× 10 <sup>-3</sup> |
| 0.935                       | 0.988                           | 11.022         | 0.950                                              | 1.07                                               |
| 0.937                       | 0.990                           | 11.056         | 0.879                                              | 1.15                                               |
| 0.939                       | 0.992                           | 11.090         | 0.813                                              | 1.24                                               |
| 0.941                       | 0.994                           | 11.124         | 0.752                                              | 1.35                                               |
| 0.943                       | 0.996                           | 11.158         | 0.696                                              | 1.45                                               |
| 0.945                       | 0.998                           | 11.191         | 0.644                                              | 1.57                                               |
| 0.947                       | 1.000                           | 11.225         | 0.595                                              | 1.70                                               |
| 0.949                       | 1.002                           | 11.259         | 0.551                                              | 1.84                                               |
| 0.951                       | 1.004                           | 11.293         | 0.509                                              | 1.99                                               |
| 0.953                       | 1.006                           | 11.327         | 0.471                                              | 2.15                                               |
| 0.955                       | 1.008                           | 11.361         | 0.436                                              | 2.32                                               |
| 0.957                       | 1.010                           | 11.394         | 0.403                                              | 2.51                                               |
| 0.959                       | 1.012                           | 11.428         | 0.373                                              | 2.71                                               |
| 0.961                       | 1.014                           | 11.462         | 0.345                                              | 2.93                                               |
| 0.963                       | 1.016                           | 11.496         | 0.319                                              | 3.17                                               |
| 0.965                       | 1.018                           | 11.530         | 0.295                                              | 3.43                                               |
| 0.967                       | 1.020                           | 11.563         | 0.273                                              | 3.71                                               |
| 0.969                       | 1.022                           | 11.597         | 0.253                                              | 4.00                                               |
| 0.971                       | 1.024                           | 11.631         | 0.234                                              | 4.32                                               |
| 0.973                       | 1.026                           | 11.665         | 0.216                                              | 4.69                                               |
| 0.975                       | 1.028                           | 11.699         | 0.200                                              | 5.06                                               |

| VOLTAGES LUS                |                                 | P <sub>H</sub> | C <sub>H</sub> <sup>+</sup><br>× 10 <sup>-11</sup> | C <sub>OH</sub> <sup>-</sup><br>× 10 <sup>-3</sup> |
|-----------------------------|---------------------------------|----------------|----------------------------------------------------|----------------------------------------------------|
| Electrode à H<br>KCl normal | Electrode à H<br>KCl décinormal |                |                                                    |                                                    |
| 0.977                       | 1.030                           | 11.732         | 0.185                                              | 5.47                                               |
| 0.979                       | 1.032                           | 11.766         | 0.171                                              | 5.92                                               |
| 0.981                       | 1.034                           | 11.800         | 0.159                                              | 6.36                                               |
| 0.983                       | 1.036                           | 11.834         | 0.147                                              | 6.88                                               |
| 0.985                       | 1.038                           | 11.868         | 0.136                                              | 7.44                                               |
| 0.987                       | 1.040                           | 11.901         | 0.126                                              | 8.03                                               |
| 0.989                       | 1.042                           | 11.935         | 0.116                                              | 8.72                                               |
| 0.991                       | 1.044                           | 11.969         | 0.107                                              | 9.46                                               |
|                             |                                 |                | C <sub>H</sub> <sup>+</sup><br>× 10 <sup>-12</sup> | C <sub>OH</sub> <sup>-</sup><br>× 10 <sup>-2</sup> |
| 0.993                       | 1.046                           | 12.003         | 0.993                                              | 1.02                                               |
| 0.995                       | 1.048                           | 12.037         | 0.919                                              | 1.10                                               |
| 0.997                       | 1.050                           | 12.071         | 0.850                                              | 1.19                                               |
| 0.999                       | 1.052                           | 12.104         | 0.786                                              | 1.29                                               |
| 1.001                       | 1.054                           | 12.138         | 0.728                                              | 1.39                                               |
| 1.003                       | 1.056                           | 12.172         | 0.673                                              | 1.50                                               |
| 1.005                       | 1.058                           | 12.206         | 0.623                                              | 1.62                                               |
| 1.007                       | 1.060                           | 12.240         | 0.576                                              | 1.76                                               |
| 1.009                       | 1.062                           | 12.273         | 0.533                                              | 1.90                                               |
| 1.011                       | 1.064                           | 12.307         | 0.493                                              | 2.05                                               |
| 1.013                       | 1.066                           | 12.341         | 0.456                                              | 2.22                                               |
| 1.015                       | 1.068                           | 12.375         | 0.422                                              | 2.40                                               |
| 1.017                       | 1.070                           | 12.409         | 0.390                                              | 2.59                                               |
| 1.019                       | 1.072                           | 12.443         | 0.361                                              | 2.80                                               |
| 1.021                       | 1.074                           | 12.476         | 0.334                                              | 3.03                                               |
| 1.023                       | 1.076                           | 12.510         | 0.309                                              | 3.28                                               |
| 1.025                       | 1.078                           | 12.544         | 0.286                                              | 3.54                                               |
| 1.027                       | 1.080                           | 12.578         | 0.264                                              | 3.83                                               |
| 1.029                       | 1.082                           | 12.612         | 0.245                                              | 4.13                                               |
| 1.031                       | 1.084                           | 12.645         | 0.226                                              | 4.48                                               |
| 1.033                       | 1.086                           | 12.679         | 0.209                                              | 4.84                                               |
| 1.035                       | 1.088                           | 12.713         | 0.194                                              | 5.22                                               |
| 1.037                       | 1.090                           | 12.747         | 0.179                                              | 5.65                                               |
| 1.039                       | 1.092                           | 12.781         | 0.166                                              | 6.10                                               |
| 1.041                       | 1.094                           | 12.814         | 0.153                                              | 6.61                                               |
| 1.043                       | 1.096                           | 12.848         | 0.142                                              | 7.13                                               |
| 1.045                       | 1.098                           | 12.882         | 0.131                                              | 7.73                                               |
| 1.047                       | 1.100                           | 12.916         | 0.121                                              | 8.36                                               |
| 1.049                       | 1.102                           | 12.950         | 0.112                                              | 9.04                                               |
| 1.051                       | 1.104                           | 12.983         | 0.104                                              | 9.73                                               |
|                             |                                 |                | C <sub>H</sub> <sup>+</sup><br>× 10 <sup>-13</sup> | C <sub>OH</sub> <sup>-</sup><br>× 10 <sup>-1</sup> |
| 1.053                       | 1.106                           | 13.017         | 0.961                                              | 1.05                                               |
| 1.055                       | 1.108                           | 13.051         | 0.889                                              | 1.14                                               |
| 1.057                       | 1.110                           | 13.085         | 0.822                                              | 1.23                                               |
| 1.059                       | 1.112                           | 13.119         | 0.761                                              | 1.33                                               |
| 1.061                       | 1.114                           | 13.153         | 0.704                                              | 1.44                                               |

| VOLTAGES LUS                |                              | P <sub>H</sub> | C <sub>H</sub> <sup>+</sup><br>× 10 <sup>-13</sup> | C <sub>OH</sub> <sup>-</sup><br>× 10 <sup>-4</sup> |
|-----------------------------|------------------------------|----------------|----------------------------------------------------|----------------------------------------------------|
| Electrode à H<br>KCl normal | Electrode à H<br>KCl décimal |                |                                                    |                                                    |
| 1.063                       | 1.116                        | 13.186         | 0.651                                              | 1.55                                               |
| 1.065                       | 1.118                        | 13.220         | 0.602                                              | 1.68                                               |
| 1.067                       | 1.120                        | 13.254         | 0.557                                              | 1.82                                               |
| 1.069                       | 1.122                        | 13.288         | 0.516                                              | 1.96                                               |
| 1.071                       | 1.124                        | 13.322         | 0.477                                              | 2.12                                               |
| 1.073                       | 1.126                        | 13.355         | 0.441                                              | 2.29                                               |
| 1.075                       | 1.128                        | 13.389         | 0.408                                              | 2.48                                               |
| 1.077                       | 1.130                        | 13.423         | 0.378                                              | 2.68                                               |
| 1.079                       | 1.132                        | 13.457         | 0.349                                              | 2.90                                               |
| 1.081                       | 1.134                        | 13.491         | 0.323                                              | 3.13                                               |
| 1.083                       | 1.136                        | 13.524         | 0.299                                              | 3.38                                               |
| 1.085                       | 1.138                        | 13.558         | 0.277                                              | 3.65                                               |
| 1.087                       | 1.140                        | 13.592         | 0.256                                              | 3.95                                               |
| 1.089                       | 1.142                        | 13.626         | 0.237                                              | 4.27                                               |
| 1.091                       | 1.144                        | 13.660         | 0.219                                              | 4.62                                               |
| 1.093                       | 1.146                        | 13.693         | 0.203                                              | 4.99                                               |
| 1.095                       | 1.148                        | 13.727         | 0.187                                              | 5.41                                               |
| 1.097                       | 1.150                        | 13.761         | 0.173                                              | 5.85                                               |
| 1.099                       | 1.152                        | 13.795         | 0.160                                              | 6.32                                               |
| 1.101                       | 1.154                        | 13.829         | 0.148                                              | 6.84                                               |
| 1.103                       | 1.156                        | 13.863         | 0.137                                              | 7.39                                               |
| 1.105                       | 1.158                        | 13.896         | 0.127                                              | 7.97                                               |
| 1.107                       | 1.160                        | 13.930         | 0.117                                              | 8.65                                               |
| 1.109                       | 1.162                        | 13.964         | 0.109                                              | 9.28                                               |
| 1.111                       | 1.164                        | 13.998         | 0.101                                              | 10.02                                              |
|                             |                              |                | × 10 <sup>-14</sup>                                | × N                                                |
| 1.113                       | 1.166                        | 14.032         | 0.930                                              | 1.09                                               |

# L'Emploi des Indicateurs colorés pour la mesure du P<sub>H</sub>.

---

## Aperçu de la méthode colorimétrique.

Les indicateurs d'acidité ou d'alcalinité sont des substances qui colorent une solution aqueuse et peuvent subir une forte modification de coloration d'après la concentration en ions hydrogène.

Cette variation de coloration ne dépend pas de la composition des acides ou des bases qui se trouvent en solution, mais bien exclusivement de leur fonction acide ou basique, de sorte qu'il apparaît nettement que le changement de coloration est dû aux parties communes à tous les acides et à toutes les bases, c'est-à-dire aux ions (H<sup>+</sup>) et (OH<sup>-</sup>).

Nous utiliserons ces indicateurs colorés pour effectuer les mesures du P<sub>H</sub> de la façon la plus simple, en disposant dans une série de solutions de titres préalablement connus en ions H le même nombre de gouttes de l'indicateur choisi. Le même volume de la solution à titrer sera additionné du même nombre de gouttes du même indicateur coloré. C'est par la comparaison du tube contenant la solution à titrer avec les tubes étalons que l'on tirera la valeur du P<sub>H</sub> de l'échantillon soumis à l'analyse.

## Théorie des indicateurs colorés.

Un indicateur coloré était défini encore récemment de la façon suivante :

UNE BASE OU UN ACIDE FAIBLE DONT LA COULEUR DIFFERE DE SON CATION OU DE SON ANION.

La modification de la nuance serait l'effet du phénomène d'ionisation. Cette interprétation donnée par Ostwald fut adoptée sans discussion jusqu'à ces derniers temps.

Nous serons obligés de l'abandonner, car dans l'hypothèse d'Ostwald, on ne tient pas compte de la composition intime de l'indicateur. Pourquoi la couleur d'un sel, se demande le chimiste, diffère-t-elle de celle de la base et de l'acide qui le forment ? On a cherché à déterminer si l'ionisation était normalement un facteur de changement de couleur d'une substance ; mais une enquête portant sur un nombre considérable d'acides, de bases et de sels dont le spectre a été étudié de façon complète, a montré que, lorsque l'ionisation est seule en cause, il n'y a jamais de changement de coloration.

Il a été possible de prouver qu'il y avait toujours, dans ces cas, formation de complexes (sels minéraux) ou transformation tautomère (indicateurs organiques). La définition de l'indicateur coloré devient donc celle-ci :

C'EST UNE SUBSTANCE QUI SUBIT UN CHANGEMENT PROFOND DE CONSTITUTION, ACCOMPAGNÉ D'UN CHANGEMENT DE COULEUR, PAR LA VARIATION DE CONCENTRATION DES IONS ( $H^+$ ) DANS LE MILIEU OU ELLE EST DISSOUE.

Un bon indicateur doit présenter un changement réversible, rapide, et aussi complet que possible pour une faible modification de la concentration des ions ( $H^+$ ).

Si l'on étudie la gamme des virages obtenue pour différentes concentrations de ( $H^+$ ) avec des indicateurs dont la composition chimique est bien connue, on constate que l'on peut discerner des différences pour des variations de la concentration en ions hydrogènes dans la proportion de 1 à 3, du  $PH$ , à une demi-unité près.

Aux environs du point neutre, la variation se produit avec d'infimes quantités de réactif, mais à mesure que l'on s'en éloigne, les modifications de la concentration ne s'obtiennent plus que par des additions de réactif croissant en proportion géométrique. De sorte que, plus le point de virage moyen de l'indicateur est éloigné de la neutralité, moins l'indicateur est sensible, ce qui est gênant pour l'analyse titrimétrique.

Une autre conséquence intéressante, c'est que la concentration de la liqueur titrée et le volume de l'échantillon à titrer, jouent un rôle important dans le virage des indicateurs. Il y a intérêt à opérer sur des volumes de solution d'autant plus faibles que la liqueur titrée sera elle-même plus diluée.

L'examen de la figure ci-dessous, empruntée à un article de M. V. Auger, met bien tous ces faits en évidence.

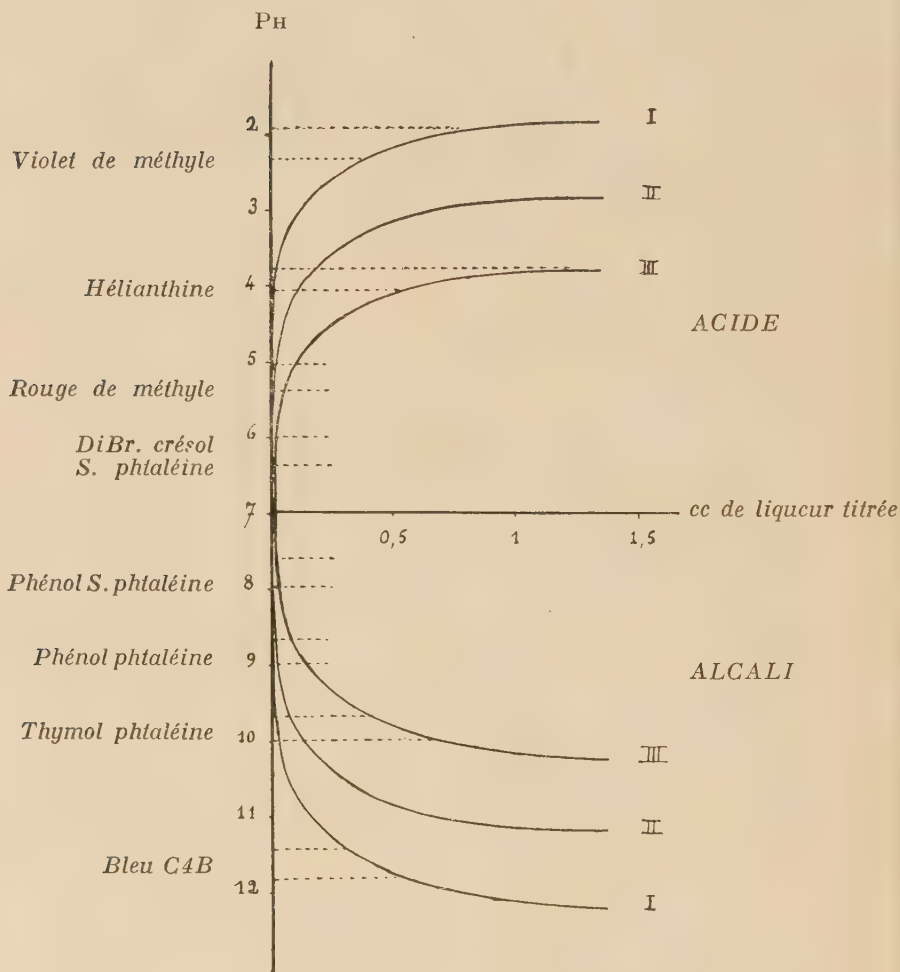


Fig. 7. — Volumes de liqueur titrée nécessaires pour effectuer un virage sensible avec quelques indicateurs.

Courbe I, sol. normale; II, sol. 0.1 normale; III, sol. 0.01 normale.  
Volume total de solution : 100 cc.

## Les « Tampons ».

Avant d'aborder la technique de la détermination des ions ( $H^+$ ) d'une solution, nous devons parler d'une catégorie de substances particulières qui ont reçu le nom de substances **tampons** (en anglais *buffer*, en allemand *puffer*).

On désigne sous le nom de tampons, *des solutions présentant une réaction alcaline ou acide faible, caractérisées par leur peu de sensibilité à l'action d'une quantité modérée d'un acide ou d'une base forte, qui fait à peine varier leur réaction primitive.*

Cette expression **tampon** a été employée pour la première fois dans ce sens par Fernbach et Hubert, dans un travail sur la diastase protéolytique du malt. Ils avaient noté que « *l'action des diastases bénéficie par là d'une protection contre les changements brusques d'acidité et d'alcalinité. Les phosphates leur servent en quelque sorte de tampon.* » (Cf. ind. bibliog.)

Ce terme, repris par Sørensen, fut utilisé ensuite de façon générale.

Tous les liquides biologiques sont des tampons ; aussi conservent-ils leur  $P_H$  malgré toutes les causes qui tendent à le faire varier.

De même, une solution d'un  $P_H$  déterminé, contenant des tampons, peut être étendue d'eau distillée sans modifier sa réaction primitive et atteindre un volume cinq fois ou même vingt fois plus grand sans que le  $P_H$  soit sensiblement modifié.

Nous verrons plus tard l'utilisation de cette propriété particulière à propos de la technique.

Les acides lactique, tartrique, acétique, phosphorique, carbonique, sous forme de sels, surtout de sels de sodium, les composés tautomères tels que les amino-acides, les polypeptides, les albumines, la fibrine, la caséine, donnent des solutions tampons.

## Les erreurs dues à la présence de protéines et de sels

On constate quelquefois, entre les résultats fournis par la méthode colorimétrique et la méthode électrométrique des discordances considérables, difficilement explicables à première vue.

Elles proviennent de causes perturbatrices nettement définies : soit la présence en proportion relativement importante

de sels, soit la présence d'une certaine quantité de protéines, dans les échantillons à analyser.

Les protéines exercent une action d'autant plus forte qu'elles sont à l'état plus concentré dans la solution, et que leur poids moléculaire est plus élevé; leur action décroît d'après le degré d'hydrolyse qu'elles ont subi.

Les sels, rigoureusement neutres, ont un effet sur l'« activité » des ions contenus dans la solution.

Si les résultats fournis par la méthode électrométrique ne concordent pas avec ceux obtenus à partir de la méthode colorimétrique, on admet que ce sont les résultats donnés par la première méthode qui doivent être tenus pour bons.

Il est très difficile d'établir une correction pour l'erreur de « protéine ». Pour apprécier l'erreur de « sel », on peut préparer deux solutions ayant même  $P_H$ , additionner l'une d'elles de la quantité de sel nécessaire pour l'amener à la concentration dont on veut déterminer l'action perturbatrice, et faire des mesures comparatives sur les deux échantillons. La correction est ainsi purement expérimentale, et ne vaut que pour le cas particulier étudié.

Il est impossible de procéder de la sorte pour apprécier l'« erreur de protéine ».

## Technique.

*Matériel.* — Le matériel nécessaire pour la mesure colorimétrique du  $P_H$  est très réduit. Il se compose essentiellement d'un comparateur, simple bloc de bois percé de neuf trous, noirci intérieurement, de quelques pipettes, de tubes à essais bien calibrés. C'est tout. On peut encore y adjoindre un diffuseur permettant de faire des mesures à la lumière artificielle ou avec une lumière monochromatique, un prisme à réflexion totale permettant de comparer plus facilement les nuances à apprécier.

## Choix des indicateurs.

Il est nécessaire de choisir parmi les indicateurs colorés ceux qu'il est possible d'obtenir à l'état de pureté et ceux qui offrent une modification de couleur reversible et importante pour une modification aussi petite que possible de la concentration en ions ( $H^+$ ). Il faut en outre que ces indicateurs soient influencés le moins possible par la présence dans les solutions à titrer de sels

neutres ou de protéines. Clark et Lubs ont sélectionné un ensemble d'indicateurs qui correspond à l'étude de tous les liquides biologiques. Ces indicateurs dépassent nettement la zone d'utilisation biologique.

Nous donnons ci-dessous, d'après ces auteurs, un tableau des indicateurs avec la zone de leur virage sensible.

| Nom scientifique                         | Nom commercial                            | Zone du virage sensible   |              |                          |              |
|------------------------------------------|-------------------------------------------|---------------------------|--------------|--------------------------|--------------|
|                                          |                                           | 1 <sup>re</sup><br>teinte | pour<br>pH = | 2 <sup>e</sup><br>teinte | pour<br>pH = |
| Thymolsulfone-<br>phtaléine              | Bleu de thymol                            | rouge                     | 1,2          | jaune                    | 2,8          |
| Tétrabromophénol-<br>sulfonephtaléine    | Bleu de<br>bromophénol                    | jaune                     | 3,0          | bleu                     | 4,6          |
| O. carboxybenzène-<br>azodiméthylaniline | Rouge de<br>méthyle                       | rouge                     | 4,4          | jaune                    | 6,0          |
| Dibromo O. crésol.<br>sulfonephtaléine   | Bromocrésol<br>pourpre                    | jaune                     | 5,4          | pourpre                  | 7            |
| Dibromothymol<br>sulfonephtaléine        | Bleu de<br>bromothymol                    | jaune                     | 6,0          | bleu                     | 7,6          |
| Phénolsulfone-<br>phtaléine              | Rouge de phénol                           | jaune                     | 6,6          | rouge                    | 8,2          |
| O. Crésolsulfone-<br>phtaléine           | Rouge de crésol                           | jaune                     | 7,2          | rouge<br>violacé         | 8,8          |
| Thymolsulfone-<br>phtaléine              | Bleu de thymol<br>(2 <sup>e</sup> virage) | jaune                     | 8,2          | bleu                     | 9,8          |

### Préparation des solutions d'indicateurs.

Il y a intérêt à préparer des indicateurs à l'état de sel de soude ; pour cela, on broie un décigramme d'indicateur dans un mortier d'agate avec son équivalent de soude 20<sup>e</sup> normal, soit pour :

|                               |                     |
|-------------------------------|---------------------|
| Rouge de phénol . . . . .     | 5,7 cm <sup>3</sup> |
| Rouge de crésol . . . . .     | 5,3 »               |
| Bleu de bromophénol . . . . . | 3,0 »               |
| Bromocrésol pourpre . . . . . | 3,7 »               |
| Bleu de thymol . . . . .      | 4,3 »               |
| Bleu de bromothymol . . . . . | 3,2 »               |
| Rouge de méthyle . . . . .    | 7,4 »               |

On complète alors à 26 centimètres cubes avec de l'eau bi-distillée et l'on agite jusqu'à dissolution ; celle-ci peut être facilitée en faisant tiédir le flacon.

Les solutions-mères ainsi obtenues titrent 4 pour 1.000 ; on les dilue généralement pour l'usage dans les proportions suivantes :

Au dixième, soit 0,4 p. 1.000 : Bleu de thymol, de bromothymol, de bromophénol, bromocréosol pourpre.

Au vingtième, soit 0,2 p. 1.000 : Rouge de phénol, de crésol.

Au trente-cinquième : rouge de méthyle.

Ces dilutions secondes sont alors uniformément employées à la dose de un demi-centimètre cube ou X gouttes normales pour dix centimètres cubes de solution.

Il n'est d'ailleurs pas indispensable d'observer rigoureusement ces proportions, pourvu que l'étalon et la solution à titrer contiennent la même quantité d'indicateur. Les indicateurs dilués doivent être conservés dans des flacons en verre neutre. Dans le cas où le verre dont on pourrait disposer ne présenterait pas de garantie suffisante, il serait indiqué de paraffiner l'intérieur du flacon. Il est bon de se souvenir à ce propos, que certains échantillons de paraffine contiennent des traces d'acide sulfurique résultant de la rectification des huiles de pétrole brut, et qu'il y a lieu par conséquent de vérifier toujours la pureté de l'échantillon de paraffine utilisé.

Les solutions d'indicateurs peuvent se conserver longtemps plusieurs mois, mais de préférence à l'obscurité.

### Les solutions à titrer.

Il est très difficile d'examiner les liquides biologiques sans artifice, parce qu'ils sont souvent colorés et qu'on risquerait des erreurs du fait de la présence, de protéines et de sels neutres en abondance. Les travaux de Sørensen ont bien montré que les protéines conféraient aux indicateurs des teintes particulières ne présentant plus qu'un rapport éloigné avec les nuances obtenues avec les mêmes indicateurs dans les solutions étalons. Les sels neutres ont une action moins marquée que les composés protéiques. L'exposant des ions hydrogène d'après Sørensen et Palitzsch peut subir une modification atteignant  $1/25$  de sa valeur, dans le cas de solutions riches en sels neutres ou en composés protéiques.

Nous avons vu, à propos des « tampons », qu'il était possible de diluer d'une façon assez importante les liquides biologiques sans provoquer de modifications sensibles dans leur  $P_H$ . On arrive donc à pouvoir faire disparaître en grande partie l'erreur de sel et de protéines en étendant d'eau distillée le liquide à titrer, jusqu'à 25 fois son volume primitif. C'est la technique suivie par

Henderson et Palmer pour les examens d'urine. D'ailleurs les colorants indiqués par Clark et Lubs réduisent ces erreurs au minimum du fait même de leur constitution.

### L'eau distillée à employer.

Evidemment la meilleure eau distillée à utiliser pour les recherches du PH serait l'eau distillée dite de « conductivité » telle que celle utilisée par Kolhlausch.

Pratiquement, la meilleure méthode consiste à redistiller l'eau distillée du commerce en utilisant par exemple, des colonnes de Vigreux à plateaux et pointes ; l'ébullition doit être conduite très régulièrement et doucement. Il importe de rejeter ce qui passe au début et d'arrêter la distillation sans faire tout passer.

Dans les queues de distillation, quelle que soit la qualité du verre de l'appareil utilisé, il y a toujours de l'alcali fixe entraîné.

La conservation de l'eau distillée doit se faire dans des ballons de verre dur ou neutre, soigneusement bouchés au liège de bonne qualité. Cette eau doit être renouvelée ou être soumise à l'ébullition tous les deux ou trois jours afin d'éviter l'absorption de l'acide carbonique de l'air.

### Les étalons colorés.

**1<sup>o</sup> Méthode de Sorensen.** — On prépare à l'avance une série de solutions salines de composition déterminée, et dont le PH a été déterminé antérieurement par la méthode électrométrique. On répartit dans des tubes calibrés des volumes de ces solutions égaux au volume de l'échantillon à titrer ; on ajoute dans tous ces tubes le même nombre de gouttes de colorant, et à l'aide du comparateur, on recherche à laquelle des préparations d'étalons, peut être identifié l'échantillon.

Ces solutions sont des mélanges tampons qui peuvent être préparés, soit par des mélanges de phosphates (Sörensen) soit par des mélanges d'acide borique et de borates, comme le recommande Palitzsch.

Ces solutions d'étalons ont l'avantage de diminuer les causes d'erreur qui pourraient provenir de souillure de l'eau ou des récipients.

Il faut commencer par préparer deux solutions au 15<sup>e</sup> moléculaire (M/15) de phosphate mono-potassique et de phosphate disodique.

La première solution devra contenir 9 gr. 078 de  $\text{PO}_4 \text{KH}_2$  dans un litre d'eau distillée. Le phosphate mono-potassique devra avoir été purifié par plusieurs cristallisations et pouvoir satisfaire aux essais suivants : perte de moins d'un décigramme pour 100 après séchage à 100° sous une pression de 20 à 30 m/m de mercure. Après calcination, la perte de poids devra être de 13 gr. 23 % à

1 décigramme près. Enfin la solution doit être limpide, ne pas donner la réaction des chlorures ou des sulfates, et présenter un  $P_H$  égal à 4.55. Enfin l'addition d'une goutte d'acide ou de base décinormale à 100 centimètres cubes de solution de phosphate, doit faire varier largement sa concentration en ions  $H$ .

La seconde solution doit contenir 11,876 grammes de  $PO^4 Na^2 H + 2H^2 O$ .

Ce dernier sel est obtenu en exposant à l'air pendant une quinzaine de jours, ou même plus, le sel à 12 molécules d'eau. Le sel à 2 molécules d'eau doit pouvoir répondre à l'essai suivant : chauffé à  $100^e$  sous une pression de 20 à 30 m/m de mercure, puis calciné ensuite à poids constant, il doit présenter une perte de 25 gr. 28 % avec un écart d'un décigramme. La solution obtenue doit être exempte de chlorures et de sulfates et présenter un  $P_H$  de 9.24. L'addition d'une goutte d'acide ou de base normales à 100 centimètres cubes de la solution de phosphate disodique, doit amener le  $P_H$  à être plus grand que 8,9 et plus petit que 9,5. Le tableau suivant indique les proportions dans lesquelles il faut mélanger les deux solutions de phosphates pour obtenir les étalons dont le  $P_H$  sera intermédiaire entre 4,55 et 9,34.

| Solution de<br>Phosphate<br>mono-<br>potassique<br>cm <sup>3</sup> | Solution de<br>Phosphate<br>disodique<br>cm <sup>3</sup> | $P_H$<br>du mélange | Solution de<br>Phosphate<br>mono-<br>potassique<br>cm <sup>3</sup> | Solution de<br>Phosphate<br>disodique<br>cm <sup>3</sup> | $P_H$<br>du mélange |
|--------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|---------------------|--------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|---------------------|
| 98,5                                                               | 1,5                                                      | 5,0                 | 37                                                                 | 63                                                       | 7,0                 |
| 95,5                                                               | 4,5                                                      | 5,5                 | 32                                                                 | 68                                                       | 7,1                 |
| 93,2                                                               | 6,8                                                      | 5,7                 | 27                                                                 | 73                                                       | 7,2                 |
| 90,0                                                               | 10                                                       | 5,9                 | 23                                                                 | 77                                                       | 7,3                 |
| 87,5                                                               | 12,5                                                     | 6,0                 | 19                                                                 | 81                                                       | 7,4                 |
| 84,5                                                               | 15,5                                                     | 6,1                 | 15,8                                                               | 84,2                                                     | 7,5                 |
| 80,6                                                               | 19,4                                                     | 6,2                 | 13,2                                                               | 86,8                                                     | 7,6                 |
| 77,0                                                               | 23                                                       | 6,3                 | 11,0                                                               | 89                                                       | 7,7                 |
| 73,0                                                               | 27                                                       | 6,4                 | 8,8                                                                | 91,8                                                     | 7,8                 |
| 68,0                                                               | 32                                                       | 6,5                 | 7,0                                                                | 93                                                       | 7,9                 |
| 63,0                                                               | 37                                                       | 6,6                 | 5,6                                                                | 94,4                                                     | 8,0                 |
| 56,4                                                               | 43,6                                                     | 6,7                 | 3,2                                                                | 96,8                                                     | 8,2                 |
| 51                                                                 | 49                                                       | 6,8                 | 2,0                                                                | 98                                                       | 8,4                 |
| 42,5                                                               | 57,5                                                     | 6,9                 | 1                                                                  | 99                                                       | 8,6                 |

Il y a intérêt à ne faire de mélanges que peu de temps avant l'usage. Toutefois les étalons préparés avec du rouge de phénol ou de crésol peuvent se conserver plusieurs mois sans modification appréciable. Il est indispensable en ce cas d'utiliser du verre rigoureusement neutre.

**2<sup>o</sup> Procédés Barnett et Chapmann.** — La préparation des solutions de phosphate ou de toute autre solution de titre ionométrique connu, nécessite une manipulation assez longue et délicate.

Sans vouloir revenir sur la théorie des indicateurs, nous dirons que la nuance fournie par un indicateur dans sa zone sensible, correspondant à une valeur de PH déterminée, correspond également à un mélange en proportions fixes de la forme alcaline de cet indicateur et de sa forme acide. C'est en somme la résultante des colorations que l'œil perçoit.

Barnett et Chapmann placent l'un devant l'autre deux tubes contenant l'un une forme alcaline de l'indicateur, l'autre une forme acide. Pour obtenir une teinte correspondant à un étalon de PH donné, il suffit, connaissant le pourcentage des deux formes auxquelles correspond la teinte, de répartir le volume du colorant employé dans l'essai en deux tubes d'eau selon le pourcentage trouvé.

Un des tubes est amené à une réaction nettement alcaline, l'autre nettement acide, et la superposition des tubes reproduit la teinte cherchée.

Tous les indicateurs colorés ne peuvent pas être utilisés avec cette méthode de Barnett et Chapmann ; la série des colorants sélectionnés par Clark et Lubs convient parfaitement, au contraire, et Gillèspeie a établi pour eux un tableau que nous donnons ci-dessous.

| Valeur de PH correspondant aux teintes obtenues |                        |                            |                         |                       |                       |                      | Avec la superposition                    |                         |
|-------------------------------------------------|------------------------|----------------------------|-------------------------|-----------------------|-----------------------|----------------------|------------------------------------------|-------------------------|
| Bromo<br>phenol<br>bleu                         | Rouge<br>de<br>méthyle | Bromo<br>cresol<br>pourpre | Bromo<br>thymol<br>bleu | Rouge<br>de<br>phénol | Rouge<br>de<br>cresol | Bleu<br>de<br>thymol | Tube<br>alcalin<br>contenant             | Tube acide<br>contenant |
|                                                 |                        |                            |                         |                       |                       |                      | Solution colorante<br>en cm <sup>3</sup> |                         |
| 3,1                                             | 4,06                   | 5,3                        | 6,15                    | 6,75                  | 7,15                  | 7,85                 | 0,5                                      | 0,45                    |
| 3,3                                             | 4,25                   | 5,5                        | 6,35                    | 6,95                  | 7,35                  | 8,05                 | 0,075                                    | 0,425                   |
| 3,5                                             | 4,4                    | 5,7                        | 6,5                     | 7,1                   | 7,5                   | 8,2                  | 0,10                                     | 0,40                    |
| 3,7                                             | 4,6                    | 5,9                        | 6,7                     | 7,3                   | 7,7                   | 8,4                  | 0,15                                     | 0,35                    |
| 3,9                                             | 4,8                    | 6,1                        | 6,9                     | 7,5                   | 7,9                   | 8,6                  | 0,20                                     | 0,30                    |
| 4,1                                             | 5,0                    | 6,3                        | 7,1                     | 7,7                   | 8,1                   | 8,8                  | 0,25                                     | 0,25                    |
| 4,3                                             | 5,2                    | 6,5                        | 7,3                     | 7,9                   | 8,3                   | 9,0                  | 0,30                                     | 0,21                    |
| 4,5                                             | 5,4                    | 6,6                        | 7,5                     | 8,1                   | 8,5                   | 9,2                  | 0,35                                     | 0,15                    |
| 4,7                                             | 5,6                    | 6,9                        | 7,7                     | 8,3                   | 8,7                   | 9,4                  | 0,40                                     | 0,10                    |
| 4,8                                             | 5,75                   | 7,0                        | 7,85                    | 8,45                  | 8,85                  | 9,55                 | 0,425                                    | 0,075                   |
| 5,0                                             | 5,95                   | 7,2                        | 8,05                    | 8,65                  | 9,05                  | 9,75                 | 0,45                                     | 0,05                    |

Pour préparer ces étalons, utiliser des tubes de 15 millimètres, calibrés et identiques à ceux qui serviront à contenir l'échantillon à examiner. Mettre dans chacun d'eux 10 cm<sup>3</sup> d'eau distillée. Dans chaque tube d'une série, faire tomber une goutte de soude décimale, dans les autres, une goutte d'acide chlorhydrique décimale. On ajoute ensuite les volumes de colorant indiqués sur le tableau, et on mélange. Pour éviter toute erreur, il y a intérêt à réunir les paires de tubes complémentaires par un lien de caoutchouc ou de les munir d'une étiquette. Pour le bleu de bromophénol, il faut mettre 1 cm<sup>3</sup> de solution chlorhydrique décimale dans les 10 cm<sup>3</sup> de solution pour transformer complètement le colorant en combinaison acide. Pour le rouge de crésol et le bleu de thymol, l'acidification ne devra être obtenue qu'à l'aide de deux gouttes de phosphate monopotassique à 2 %. L'acide chlorhydrique aurait pour résultat la formation d'une troisième forme de colorant. Enfin, le bleu de thymol alcalin nécessite deux gouttes de solution de soude décimale au lieu d'une, pour 10 cm<sup>3</sup>.

Cette méthode de Barnett et Chapmann, très pratique, est appelée à être utilisée toutes les fois qu'il s'agira de demander à la détermination des ions H un résultat rapide sans prétendre à la précision.

### Correction dans le cas de liquide coloré.

Walpole pour corriger la modification de la teinte due à un titrage sur un liquide coloré, se contente de superposer à la solution étalon un tube contenant simplement un échantillon du liquide à essayer.

On obtient de la sorte à la fois une correction par rapport à la nuance, mais aussi par rapport à la limpidité, ce qui est très intéressant pour les liquides biologiques et les cultures microbiennes.

### Titrage sur de très petites quantités de liquide. (Une goutte).

Felton a décrit une technique permettant d'opérer à l'aide des colorants de Clark sur de simples gouttes de liquide. D'après lui, la précision de cette méthode serait voisine de celle du procédé des tubes.

# Les Applications de la mesure de PH en Biologie et en Clinique

Avant d'entreprendre l'exposé des résultats déjà obtenus, et de ceux qu'il est permis d'escompter pour l'avenir, par l'étude de la réaction « réelle », dans les recherches biologiques, il nous paraît intéressant de reproduire ici, exprimé non pas cette fois en PH, mais en *facteur de normalité*, quelques chiffres représentant la réaction « réelle » et « potentielle » de liquides provenant de l'organisme de l'homme ou des animaux.

| Liquides acides                                            | Acidité réelle<br>en HCl    | Acidité<br>potentielle<br>en HCl    |
|------------------------------------------------------------|-----------------------------|-------------------------------------|
| Suc gastrique humain.....                                  | $\frac{N}{57}$              | $\frac{N}{35}$                      |
| Lait de vache.....                                         | $\frac{N}{1.000.000}$       | $\frac{N}{20}$                      |
| Urine normale.....                                         | id.                         | id.                                 |
| Sueur.....                                                 | id.                         | id.                                 |
| Urine pathologique.....                                    | $\frac{N}{10.000}$          | $\frac{N}{10}$                      |
| Liquides alcalins                                          | Alcalinité<br>réelle en KOH | Alcalinité<br>potentielle<br>en KOH |
| Sang, Sérosité, Liquide cé-<br>phalo-rachidien, Larmes.... | $\frac{N}{1.000.000}$       | $\frac{N}{50}$                      |
| Salive mixte.....                                          | $\frac{N}{900.000}$         | $\frac{N}{500}$                     |
| Suc pancréatique.....                                      | $\frac{N}{15.000}$          | $\frac{N}{10}$                      |
| Suc intestinal.....                                        | $\frac{N}{80.000}$          | $\frac{N}{80}$                      |

Ce tableau montre bien quelles différences considérables existent d'une part entre les résultats de la titrimétrie usuelle et ceux obtenues à partir des mesures du  $P_H$ .

L'ordre de grandeur n'est pas comparable et l'on conçoit aisément que les anciennes notions d'alcalinité et d'acidité ne permettaient pas de comprendre clairement les réactions de maints liquides biologiques.

Il est assez difficile de suivre un ordre logique dans l'exposé des progrès que l'emploi de la mesure du  $P_H$  a pu faire effectuer dans tous les ordres de recherches. Nous relaterons les faits simplement en suivant l'ordre alphabétique.

## Bactériologie.

En bactériologie, la composition de certains milieux de culture est une question très importante, et malgré le soin apporté par la plupart des auteurs à la définition de la réaction à laquelle doit être amené un milieu pour obtenir de bons résultats, il est souvent très difficile de reproduire des milieux identiques à ceux dont la composition a été publiée. Bien souvent les résultats ne concordent nullement avec ceux obtenus dans d'autres laboratoires.

Si, un jour, tous les laboratoires de bactériologie utilisent les mesures de  $P_H$  pour ajuster à une réaction déterminée leurs milieux de culture, un grand pas aura été fait dans la voie de l'unification des types de milieux, vers ce que les Américains appellent la « Standardisation ».

Le développement optimum de certains microbes est en effet compris dans des limites de variations de l'acidité extrêmement étroites, surtout pour les espèces pathogènes qui s'accoutument le mieux d'un  $P_H$  voisin de celui du sang.

On peut utiliser avantageusement le procédé Barnett et Chapman, dont nous avons déjà parlé, pour la détermination des ions  $H$  dans les milieux de culture.

La gélose ne modifiant pas le  $P_H$  d'une solution, il y a intérêt à l'ajouter après titrage, sous forme de solution forte. Il faut alors tenir compte de la dilution du milieu provoquée par cette addition.

Les sucres seront ajoutés sous forme de solution stérile, après le titrage.

Il ne faut pas oublier que le chauffage à l'autoclave a pour résultat d'élever le  $P_H$ , en fonction de la température atteinte et de la durée de son action.

## Le liquide céphalo-rachidien.

Il contient toujours beaucoup moins de protéines que le sang ; on peut donc se contenter, si la méthode colorimétrique est utilisée pour le dosage, d'une dilution au cinquième avant le titrage.

D'après certains auteurs, le  $P_H$  du liquide céphalo-rachidien serait beaucoup plus élevé que celui du sang : 8,25 au lieu de 7,4, soit une concentration en ions  $H$  presque trois fois plus petite que la concentration en ions  $H$  du sang. Il est vrai que d'autres auteurs affirment que le  $P_H$  du liquide céphalo-rachidien est plus voisin de celui du sang.

## Les conditions d'activité des diastases.

Elles sont étroitement liées au  $P_H$  du milieu.

De très nombreux travaux ont été publiés sur le sujet. Nous renverrons à l'index bibliographique pour toutes ces questions.

## Lait.

Chez la femme, le  $P_H$  du lait est voisin de 6,8-6,9. Il est intéressant de signaler qu'il est possible de déceler une infection de la mamelle par l'élévation du  $P_H$  du lait qui tend à se rapprocher de celui du sang.

On peut également utiliser la méthode de la concentration en ions  $H$  pour examiner le lait de vache, dont le  $P_H$  oscille entre 6,4-6,8 pour la vache saine.

L'addition de sels alcalins, le mouillage et l'écémage auront également pour résultat une élévation de  $P_H$ . Enfin l'abaissement du  $P_H$  signifie fermentation lactique ou addition de formol ou de conservateurs acides. Avec la méthode colorimétrique, pour éviter la difficulté résultant de l'opacité du lait, on peut recourir à la dialyse de 5 cm<sup>3</sup> d'échantillon dans un sac de collodion placé lui-même dans 5 cm<sup>3</sup> de chlorure de sodium à 9 p. 1.000 ; la mesure du  $P_H$  s'effectue sur le dialysat.

## Le sang.

Claude Bernard, parmi les théories générales qu'il a émises, a insisté particulièrement sur l'importance de la constance du milieu intérieur. « La fixité du milieu intérieur est la condition de la vie libre et indépendante. »

Henderson a étudié le système physico-chimique constitué par le sang ; il a mis en évidence le rôle de l'acide carbonique et des chlorures sur les échanges gazeux, qui assurent l'hématose et est arrivé à établir un nomogramme qui réunit les six variables intervenant dans le phénomène. Celles-ci sont constituées par la concentration en oxygène libre et combiné, l'acide carbonique libre et combiné du sérum, des chlorures et de l'ion H. La relation entre les variables est telle que si on assigne des valeurs à deux de celles-ci, les valeurs des quatre autres sont déterminées, l'équilibre se trouve défini.

Le PH du sang normal présente une valeur remarquablement fixe, voisine de 7,4, d'après Henderson, avec des limites comprises entre 7,3 et 7,5. La mesure du PH du sang n'est pas facile à exécuter par la méthode colorimétrique. Toutefois, d'après Cullen, il serait possible d'obtenir des résultats satisfaisants en opérant sur une dilution du plasma dans vingt volumes de solution neutre de chlorure de sodium à 9‰. Le sang doit être recueilli, centrifugé immédiatement, et mesuré sous une couche d'huile de vaseline. Il est nécessaire d'effectuer une correction de température pour avoir la concentration en ions H à 37°.

### Les variations pathologiques de la réaction du sang.

Les variations pathologiques du PH sanguin présentent un très gros intérêt, au point de vue pronostic et diagnostic. Le sang peut voir son alcalinité augmenter ou diminuer. Mais ces variations n'atteignent comme valeurs extrêmes que 7,8 et 6,95.

L'augmentation de l'alcalinité du sang est exceptionnelle. On l'aurait constatée, paraît-il, chez certains malades atteints d'hyperchlorhydrie et de sténose du pylore, avec vomissements très acides.

La diminution de l'alcalinité du sang peut être provoquée par certaines infections aiguës. Parmi celles-ci, telles que pneumonie, typhoïde, diphtérie, l'acidose semble être le résultat d'un mauvais fonctionnement de la régulation du milieu intérieur. Mais il est permis de se demander si elle ne se produit pas par le même mécanisme que l'acidose des intoxications d'origine externe ou d'origine endogène.

Il est bien probable que c'est toujours le viscère antitoxique par excellence, le foie, qui se trouve touché. La diète à laquelle se trouvent soumis les malades, joue également un certain rôle.

D'ailleurs des expériences de laboratoire, poursuivies sur l'immunisation active des animaux, montrent que, au cours des phases de celles-ci, se remarquent presque toujours des périodes d'hypo-alcalinité du sang, coïncidant avec les injections d'antigène et aussi avec la diminution du pouvoir opsonique (phase négative).

Nous savons que la méthode titrimétrique ne nous donne que la capacité de saturation du sang par un acide et non son acidité réelle, tel qu'il est en somme dans l'organisme. C'est donc à la mesure des ions H dans le sang qu'il faudra recourir maintenant dans les laboratoires de clinique, quand il s'agira, en présence d'un malade chez lequel on peut soupçonner une *insuffisance hépatique*, primitive, ou secondaire à une lésion rénale, d'éclairer rapidement le diagnostic et fixer le pronostic.

Dans le *diabète*, un dosage de l'acidité pourra prévenir du danger de prolonger le régime carné. L'*obésité des jeunes* accompagnée d'insuffisance glandulaire, sera elle aussi justiciable de ces investigations. Il n'est pas jusqu'aux *syndromes urémiques* dans lesquels l'analyse du sang au point de vue  $P_H$  ne puisse rendre des services au médecin.

Enfin, l'*insuffisance hépatique des femmes enceintes*, qui bien souvent donne l'impression d'une crise d'urémie, pourra être diagnostiquée de façon plus sûre que par les recherches dans les urines des corps acétoniques, de l'ammoniaque et des acides aminés. Les réactions de Gerhard et de Legal pourront être recherchées en même temps. C'est un élément de plus pour le diagnostic, mais purement qualitatif : seul le  $P_H$  peut donner une indication sur l'importance réelle de l'acidose.

### Suc gastrique.

L'acidité réelle du suc gastrique humain normal est de 1,8. Le chimisme gastrique étudié jusqu'ici en France par la méthode de Hayem et Winter, est actuellement en Amérique, l'objet de nouvelles recherches par la détermination de  $P_H$  aux différents temps de la digestion.

### Les urines.

Pour les examiner au point de vue du  $P_H$ , si l'on n'opère pas sur un échantillon prélevé immédiatement avant le titrage, il convient de conserver l'urine en présence de chloroforme thymolé à 5 % et d'agiter le bocal après chaque miction.

Il est inutile de diluer au-delà de cinq fois le volume de l'échantillon, sauf dans le cas d'urines très foncées.

L'urine normale présente des variations d'acidité réelle considérables, dues pour la plus grande part à la variation des phosphates urinaires. La moyenne du  $P_H$  est de 6,03, les extrêmes 5 à 7,46.

Néanmoins, il est possible de faire sur des urines pathologiques des constatations intéressantes.

L'acidité chez les cardio-rénaux est en général élevée. Elle est également élevée dans les néphrites glomérulaires, alors que dans les autres formes de néphrite, l'acidité est presque normale.

Chez un acidotique, le  $P_H$  urinaire permet une détermination importante : l'appréciation du besoin d'alcalins de l'organisme malade.

Un sujet sain, recevant entre ses repas 4 grammes de bicarbonate de soude, présente une augmentation de  $P_H$  qui dépasse 1,50 au bout d'une heure (pratiquer un prélèvement aussi avant l'ingestion). Dans le cas contraire, on peut et on doit donner des alcalins jusqu'à ce que le  $P_H$  de l'urine soit voisin de la neutralité.

## CONCLUSIONS

---

1° La titrimétrie usuelle nous donne l'acidité « potentielle » c'est-à-dire la mesure de la capacité de saturation, jusqu'à neutralité, par un acide ou par une base, de la solution étudiée.

Seule la détermination du PH nous permet de connaître l'acidité ou l'alcalinité « réelle » d'une solution.

2° La méthode électrométrique, très précise, mais délicate fournit des résultats d'où le facteur d'observation personnelle est exclu, c'est la méthode de choix pour les recherches. Elle est avantageuse aussi parce qu'elle rend facile la mesure du PH dans des solutions troubles ou fortement colorées.

3° La méthode colorimétrique, simple, se prête à de nombreuses déterminations rapides. Pour le travail courant, où l'on cherche moins des mesures absolues que des résultats d'une approximation suffisante pour l'intelligence de la marche du phénomène étudié, elle convient parfaitement.

4° Il est prouvé dès maintenant que les conditions d'activité des diastases, que la stabilité et la dissociation des protéines se trouvent sous la dépendance immédiate de la concentration du milieu en ions hydrogène.

Il n'est pas douteux que la pathologie retire, elle aussi, les plus grands avantages, au point de vue pronostic et diagnostic, de l'application de ces méthodes nouvelles, surtout dans l'étude de l'acidose, en particulier dans les maladies de la nutrition, et au cours de certaines affections de la grossesse.

Vu : *Le Doyen de la Faculté  
de Médecine*

Signé : ROGER.

Vu : *Le Président de  
la Thèse*

Signé : COUVELAIRE.

Vu et permis d'imprimer :  
*Le Recteur de l'Académie de Paris*

Signé : APPELL.

# INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

---

## 1. Bibliographie générale et théorique

### APPAREILS

CLARK, W. M., *A hydrogen electrode vessel*, Jour. Biol. Chem., 1915, vol. 23, pp. 475-486.

McCLENDON, J. F., and MAGOON, C. A., *An improved Hasselbalch hydrogen electrode and a combined tonometer and hydrogen electrode, together with rapid methods of determining the buffer value of blood*, Journ. Biol. Chem., 1916, vol. 25, pp. 669-681.

EINAR BILLMANN et AKON LUND, *Sur l'électrode à quinhydrone*. Annales de Chimie. Tome XVI, 1921, pp. 320-340.

GOOCH, F. A., and BURDICK, W. L., *Electrolytic analysis with platinum electrodes of light weight*. 1912. Am. J. Sci. Tome 34, p. 107.

WALPOLE, G. S., *An improved hydrogen electrode*, Biochem. Jour., 1914, vol. 8, pp. 131-133.

WESTHAVER, J. B., *Aufgebrannte Elektrode*. Z. physik. Chem. 1905, Tome 51, p. 90.

### MÉTHODES GÉNÉRALES

BJERRUM, N., *Die Theorie der alkalimetrischen und azidimetrischen Titrierungen*, Sammlung chem. u. chem.-tech. Vorträge, 1914, vol. 21, pp. 1-128.

EINAR BILLMANN. *Sur l'hydrogénation des quinhydrones*. Ann. de Chimie, Tome 15, 1921, pp. 109-157.

W. MANSFIELD CLARK, M. A., *The determination of hydrogen ions*, 1920. Williams and Wilkins Cy. Baltimore.

DESHA, L. J., and ACREE, S. F., *On difficulties in the use of the hydrogen electrode in the measurement of the concentration of hydrogen ions in the presence of organic compounds*. Am. Chem. Jour., 1911, vol. 46, pp. 638-648.

ENKLAAR, J. E., *Eine störende Wirkung der Gaselektrode bei der Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration durch electrisch Messung*, Chem. Zentralbl., 1910, vol. 14, p. 852.

HAAS, A. R. C., *A simple and rapid method of studying by the detection of exceedingly minute quantities of carbon dioxide*. Science, 1916, vol. 44, pp. 105-108.

HASSELBALCH, K. A., *Détermination électrométrique de la réaction des liquides renfermant de l'acide carbonique*, C. R. Lab. Carlsberg, 1911, vol. 10, pp. 69-84.

HASSELBALCH, K. A., *Methods for the electrometric determination of the concentration of hydrogen ions in biological fluids*. Biochem. Bull., 1912-1913, vol. 2, pp. 367-372.

HILDEBRAND, J. H., *Some applications of the hydrogen electrode in analysis, research and teaching*. Jour. Am. Chem. Soc., 1913, vol. 35, pp. 847-871.

McCLENDON, J. F., *The standardiation of a new colorimetric method for the determination of the hydrogen ion concentration, CO<sub>2</sub> tension, and CO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> content of sea water, of animal heat, and of CO<sub>2</sub> of the air, with a summary of similar data on bicarbonate solutions in general*. Jour. Biol. Chem., 1917, vol. 30, p. 265-188.

McCLENDON, J. F., SHEDLOV, A., and THOMSON, W., *Tables for finding the alkaline reserve of blood serum, in health and in acidosis, from the total CO<sub>2</sub> or the alveolar CO<sub>2</sub> or the P<sub>H</sub> at known CO<sub>2</sub> tension*. Journ. Biol. Chem., 1917, vol. 31, pp. 519-525.

MICHAELIS, L., *Die Wasserstoffionenkonzentration. Ihre Bedeutung für die Biologie und die Methoden ihrer Messung.*, 210 p., Berlin, J. Springer, 1914.

MULLER, P. T., et ALLEMANDET, H., *Sur une électrode à alcali*. Journ. Chim. Phys., 1907, vol. 5, pp. 532-556.

RINGER, W. E. *The rapid measurement of the hydrogen ion concentration of liquids*. Chem. Weekblad., vol. 8, pp. 293-295, cité d'après Chemical Abstr., 1911, vol. 5, p. 3.364.

SORENSEN, S. P. L. *Ueber die Messung und Bedeutung der Wasserstoffionenkonzentration bei biologischen Prozessen*. Ergeb. d. Physiol. 1912, Tome XII, pp. 393-532.

SORENSEN, SORENSEN et LINDERSTRON-LANG. *L'erreur de sel inhérente à l'électrode de quinhydrone*. Ann. de Chimie, tome XVI, 1921, pp. 283-320.

WAGNER, R. J. *Estimation of the hydrion concentration of very small quantities of liquids*. Biochem. Zeitschr., 1916, vol. 74, pp. 239-242.

## THÉORIE

EGGERT, J. 1914. *Züber die Absorptionsgeschwindigkeit von Wasserstoff und Sauerstoff durch Metallsalzlösungen*. Z. Elektrochem., tome XX, p. 370.

EGGERT, J. 1915. *Zur Aktivierung von H<sup>2</sup> et O<sup>2</sup> durch Platin*. Z. Elektrochem., tome XXI, p. 349.

HARDMAN, R. T. and LAPWORTH, A. *Electromotive forces in alcohol. II. The hydrogen electrode in alcohol and the influence of water on its electromotive force*. Jour. Chem. Soc., London, 1911, vol. 99, pp. 2242-2253.

HARDMAN, R. T. and LAPWORTH, A. *Electromotive forces in alcohol. III. Further experemints with the hydrogen electrode in*

dry and moist hydrogen chloride. Jour. Chem. Soc., London 1912, vol. 101 pp. 2249-2255.

KOHLRAUSCH, F. and HEYDWEILLER, A. 1894. *Ueber reines Wasser*. Ann. Physik. Chem., tome LIII, p. 209.

LOOMIS, N. E. and ACREE, S. F. *The effect of pressure on the hydrogen electrode*. Jour. Am. Chem. Soc., 1916, vol. 38, pp. 2391-2396.

MICHAELIS L. and RONA, P. *Die Dissoziationskonstanten einiger sehr schwacher Sauren, insbesondere der Kohlenhydrate, gemessen auf elektrometrischem Wege*. Biochem. Zeitschr., 1913, vol. 49, pp. 232-248.

CARL, L. A. SCHMIDT and D. R. HOAGLAND. *Table of PH, H and OH values corresponding to electromotive forces determined in hydrden electrode measurements, with a bibliography*. Univers. of Cal. Public. in Physiol., vol. 5, N° 4, pp. 23-69.

### POTENTIEL DE CONTACT

CHANOZ, A. M. *Recherches expérimentales sur les contacts liquides*. Ann. de l'Université de Lyon, 1906, N° 18, pp. 1-99.

### ÉLECTRODES AU CALOMEL

COGGESHALL, G. W., 1895. *Über die Konstanz der Kalomel-Elektrode*. Z. Physik. Chem., tome XVII, p. 62.

RICHARDS, T. W. *Ueber den Temperaturkoeffizienten des Potentials der kalomelektrode mit verschiedenen gelösten Elektrolyten*. Zeitschr. f. Phys. Chem. 1897, vol. 24, pp. 39-54.

### MIXTURES TAMPON

FERNBACH et HUBERT. *Influence des phosphates et quelques autres matières minérales sur la diastase protéolytique du malt*. C. R. Ac. Sc. 1900, tome CXXXI, p. 293.

PALITZSCH, S. *Sur l'emploi de solutions de borax et d'acide borique dans la détermination colorimétrique de la concentration en ions hydrogène de l'eau de mer*. C. R. Lab. Carlsberg, 1916, vol. 11, pp. 199-211.

### ÉLECTRODES VARIÉES

SCHOCH, E. P. *A study of reversible oxidation and reduction reactions in solutions*. Jour. Am. Chem. Soc., 1904, vol. 26, pp. 1422-1433.

SCHOCH, E. P. *The potential of the oxygen electrode a report of progress*. Jour. Phys. Chem., 1910, vol. 14, pp. 665-677.

## MÉTHODE COLORIMÉTRIQUE

BARNETT and CHAPMAN. *Colorimetric détermination of reaction of bacteriologic mediums and other fluids.* J. Am. Med. Assoc., 1918, vol. 70, p. 1062.

GILL-PSIE. *Colorimetric derermination of hydrogen ion concentration without buffer mixture.* J. Am. Chem. Soc., 1920, tome 42, p. 742.

HOMER, A. *A note on the use of indicators for the colorimetric determination of the hydrogen ion concentration of sera.* Biochem. Jour., 1917, vol. 11, pp. 283-291.

OSTWALD, W. 1892. *Über die Farbe der Ionen.* Z. physik. Chem. tome IX, p. 579.

PALITZSCH. *Determination des ions hydrogène par la méthode colorimétrique de l'eau de mer.* Bull. de l'Inst. Océanog. N° 409, 1<sup>er</sup> avril 1922. Monaco.

## II. Biologie

### SANG

ABEL, E. and FURTH, O. v. *Zur physikalischen Chemie des Oxyhämoglobins. Das Alkalibindungsvermögen des Blutfarbstoffes.* Zeitschr. f. electrochem., 1906, vol. 12, pp. 349-359.

AGGAZZOTTI, A. *La reazione de sangue nell' aria rarefatta determinata coi metodi titolimetrici ed electrometrici.* Atti d. Reale Accad. d. Lincei, Rome, 1906, vol. 15, pp. 474-483.

BENEDICT, H. *Der Hydroxylionengehalt des Diabetikerblutes.* Arch. f. d. ges. Physiol., 1906, vol 115, pp. 106-117.

BUGARSZKY, S. and TANGL, F. *Physikalisch-chemische Untersuchungen über die molecularen Concentrationsverhältnisse des Blutserums.* Arch. f. d. ges. Physiol., 1898, vol. 72, pp. 531-565.

CORRAL, J. M. *Ueber die elektrometrische Bestimmung der wahren Reaktion des Blutes.* Biochem. Zeitschr., 1915, vol. 72, pp. 1-25.

CULLEN, G. E. *The electrometric titration of plasma as a measure of its alkaline reserve.* Jour. Biol. Chem., 1917, vol. 30, pp. 369-388.

FARKAS, G. *Ueber die concentration der Hydroxylionen im Blutserum.* Arch. f. d. ges. Physiol., 1903, vol 98, pp. 551-576.

FRAENCKEL, P. *Eine neue Methode Zur Bestimmung der Reaction des Blutes.* Arch. f. d. ges. Physiol., 1903, vol. 96, pp. 601-623.

FRIEDENTHAL, H. *Ueber die Reaktion des Blutserums der Wirbeltiere und die Reaktion der lebendigen Substantz im allgemeinen.* Zeitschr. f. allgemeine Physiol., 1902, vol. 1, pp. 56-66.

FRIENDENTHAL, H. *Ueber die Reaktion des Blutserums der Wirbeltiere und die Reaktion der lebendigen Substanz im allgemeinen.* Zeitschr. f. allgemeine Physiol., 1904, vol. 4, pp. 44-61.

HASSELBALCH, K. A. *The calculation of the hydrogen number of the blood from the free and bound carbon dioxide of the same, and the binding of oxygen by the blood as a function of the hydrogen number.* Biochem. Zeitschr., 1915, vol. 78, pp. 112-144.

HASSELBALCH, K. A. *The true nature of the « acidotic condition » of infants.* Biochem. Zeitschr., 1917, vol. 80, pp. 251-258.

HASSELBALCH, K. A. and GAMMELTOFT, S. A. *Die Neutralitätsregulation des graviden Organismus.* Biochem. Zeitschr., 1914, vol. 68, pp. 206-264.

HASSELBALCH, K. A. and LUNDSGAARD, C. *Elektrometrische Reaktionsbestimmung des Blutes bei Körpertemperatur.* Biochem. Zeitschr., 1912, vol. 38, pp. 77-91.

HENDERSON, L. *Le sang : système Physico-chimique.* Revue générale des Sciences, 30 juillet 1921, 30 août 1921.

KREIBICH, C. *Ueber die Hydroxylionenkonzentration des pathologischen Blutes.* Wien. klin. Woch., 1910, vol. 23, pp. 355-358; 1911, pp. 1419-1420.

MASEL, J. *Zur Frage der Säurevergiftung beim Coma diabeticum.* Zeitschr. f. klin. Med., 1914, vol. 79, pp. 1-12.

MENTEN, M. L. and CRILE, G. W. *Studies on the hydrogen-ion concentration in blood under various abnormal conditions.* Am. Jour. Physiol., 1915, vol. 38; pp. 225-252.

MICHAELIS, L. *Die Bedeutung des Wasserstoffionenkonzentration des Blutes und des Gewebe.* Deut. med. Woch., 1914, vol. 40, pp. 1170-1171.

MICHAELIS, L. and DAVIDOFF, W. *Methodisches und Sachliches zur elektrometrischen Bestimmung der Blutalkalescenz.* Biochem. Zeitschr., 1912, vol. 46, pp. 131-150.

MICHAELIS, L. and RONA, P. *Electrochemische Alkalinitätsmessungen an Blut und Serum.* Biochem. Zeitschr., 1909, vol. 18, pp. 317-339.

PETERS, R. A. *A combined tonometer and electrode cell for measuring the H-ions concentration of reduced blood at a given tension of CO<sup>2</sup>.* Jour. Physiol. Proc. Physiol. Soc., 1914, vol. 48, pp. 7-8.

PFAUNDLER, M. *Ueber die actuelle Reaction des kindlichen Blutes.* Arch. v. Kinderheilk., 1905, vol. 41, pp. 161-184.

ROBERTSON, T. B. *On the nature of the chemical mechanism which maintains the neutrality of the tissues and tissue-fluids.* Jour. Biol. Chem., 1909, vol. 6, pp. 313-320.

ROBERTSON, T. B. *Concerning the relative magnitude of the parts played by the proteins and by the bicarbonates in the maintenance of the neutrality of the blood.* Jour. Biol. Chem., 1910, vol. 7, pp. 351-357.

ROLLY, F. *Ueber die Reaktion des Blutserums bei normalen und pathologischen Zuständen.* Munch. Med. Woch., 1912, vol. 59, pp. 1201-1205, 1274-1277.

RONA, P. and TAKAHASHI, D. *Beitrag zur Frage nach dem Verhalten des calciums im Serum.* Biochem. Zeitschr., 1913, vol. 49, pp. 370-380.

STILLMAN, E., VAN SLYKE, D. D., CULLEN, G. E. and FITZ, R. *The blood, urine and alveolar air in diabetic acidosis.* Jour. Biol. Chem., 1917, vol. 30, pp. 405-456.

SZILI, A. *Untersuchungen über den Hydroxylionengehalt des placentaren (Fötalen) Blutes.* Arch. f. d. ges. Physiol., 1906, vol. 115, pp. 72-81.

## URINE

BUGARSZKY, S. *Ueber die molecularn Concentrationsverhältnisse des normalen menschlichen Harns.* Arch. f. d. ges. Physiol., 1897, vol. 68, pp. 389-407.

FOA, C. *La réaction de l'urine et du suc pancréatique étudiée par la méthode électrométrique.* C.-R. Soc. Biol. 1905, vol. 58 pp. 867-869.

HENDERSON, L. J. *Messungen der normalen Harnacidität.* Bioch. Zeitschr., 1910, vol. 24, pp. 40-41.

HENDERSON, L. J. and PALMER, W. W. *On the intensity of urinary acidity in normal and pathological conditions.* Jour. Biol. Chem., 1913, vol. 13, pp. 393-405.

HENDERSON, L. J. and PALMER, W. W. *On the extremes of variation of the concentration of ionized hydrogen in human urine.* Jour. Biol. Chem. 1913, vol. 14, pp. 81-85.

HOWE, P. E. and HAWK, P. B. *Variations in the hydrogen ion concentration of the urine of man accompanying fasting and the low and high-protein regeneration periods.* Journ. Biol. Chem., Proc., 1914, vol. 17, p. 48.

NEWBURGH, L. H., PALMER, W. W. and HENDERSON, L. J. *A study of hydrogen ion concentration of the urine in heart disease.* Arch. Int. Med., 1913, vol. 12, pp. 146-152.

RHORER, L. V. *Die Bestimmung der Harnacidität auf elektro-metrischen Wege.* Arch. f. d. ges. Physiol., 1901, vol. 86, pp. 586-602.

RINGER, W. E. *Zur Acidität des Harns,* Zeitschr. f. Physiol. Chem., 1909, vol. 60, pp. 341-363.

## LAIT

ALLEMANN, O. *Die Bedeutung der Wasserstoffionen für die Milchgerinnung.* Bioch. Zeitschr, 1912, vol. 45, pp. 346-358.

CLARK, W. M. *The reaction of cow's milk modified for infant feeding.* Journ. Med. Res., 1915, vol. 31, pp. 431-453.

DAVIDSOHN, H. *Ueber die Reaktion der Frauenmilch,* Zeitschr. f. Kinderheilk., 1913, vol. 9, pp. 11-18.

FOA, C. *La réaction du lait et de l'humeur aqueuse étudiée par la méthode électrométrique.* C.-R. Soc. Biol., 1905, vol. 59, pp. 51-53.

MICHAELIS, L. and MENDELSSOHN, A. *Die Wirkungsbedingungen des Labferments.* Biochem. Zeitschr., 1913, vol. 58, pp. 315-328.

## AUTRES LIQUIDES DE L'ORGANISME

ALLARIA, G. B. *Untersuchungen über Wasserstoff-Konzentration in Säuglingsmagen*. Jahr. f. Kinderheilk., Ergänzungsband 1908, vol. 67, pp. 123-142.

BISGAARD, A. *Untersuchungen über die Eiweiss und Stickstoffverhältnisse der Cerebrospinal flüssigkeit sowie über die Wassersstoffionkonzentration derselben*. Biochem. Zeitschr., 1913, vol. 58, pp. 1-64.

DAVIDSOHN, H. *Beitrag zum Chemismus des Säuglingsmagens*. Zeitschr. f. Kinderheilk., 1911, vol. 46, pp. 24-49.

FOA, C. *La réaction des liquides de l'organisme étudiée par méthode électrométrique*. C.-R. Soc. Biol., 1905, vol. 58, pp. 865-866.

FOA, C. *La réaction de quelques liquides de l'organisme étudiée par la méthode électrométrique*. C.-R. Soc. Biol., 1905, vol. 58, pp. 1000-1002.

FOA, C. *La réaction du suc gastrique étudiée par la méthode électrométrique*. C.-R. Soc. Biol., 1905, vol. 59, pp. 2-4.

FRAENCKEL, P. *Die Wasserstoffionenconcentration des reinen Magensaftes und ihre Beziehung zur elektrischen Leitfähigkeit und zur titrimetrischen Acidität*. Zeitschr. exper. Path. u. Therap., 1905, vol. 1, pp. 431-438.

GALEOTTI, G. *Sui fenomeni elettrici del cuore. Variazioni della concentrazione degli H-ion nel mioplasma durante la contrazione o nella morte del cuore*. Arch. di Fisiologica, 1904, col. 1, pp. 512-530.

HENDERSOHN, L. J. *The theory of neutrality regulation in the animal organisme*. Am. Jour. Physiol., 1908, vol. 21, pp. 427-448.

HOWE, P. E. and HAWK, P. B. *Hydrogen ion concentration of feces*. Jour. Biol. Chem., 1912, vol. 11, pp. 129-140.

HURWITZ, S. H. and TRANTER, C. L. *On the reaction of the cerebrospinal fluid*. Arch. Int. Med., 1916, vol. 17, pp. 828-839.

LOB, W. and HIGUCHI, S. *Die Wasserstoff- und Hydroxylionenkonzentrationen des Placentar- und Retroplacentarserums*. Biochem. Zeitschr., 1910, vol. 24, pp. 92-107.

MCCLENDON, J. F. *Acidity curves in the stomachs and duodenum of adults and infants, plotted with the aid of improved methods of measuring hydrogen ion concentration*. Am. Journ. Physiol., 1915, vol. 38, pp. 191-199.

MCCLENDON, J. F., SHEDLOV, A. and THOMSON, W. *The hydrogen ion concentration of the ilum content*. Jour. Biol. Chem., 1917, vol. 31, pp. 269-270.

MCCLENDON, J.F., SHEDLOV, and KARPMAN, B. *The hydrogen ion concentration of the contents of the small intestine*. Jour. Biol. Chem. 1918, vol. 34, pp. 1-3.

MENTEN, M.L. *Acidity of undiluted normal gastric juice from a case of human gastric fistula*. Jour. Biol. Chem., 1915, vol. 22, pp. 341-343.

OKADA, S. *On the reaction of bile*. Jour. Physiol., 1915, vol. 50, pp. 114-118.

QUAGLIARIELLO, G. *Sulla reazione chimica della bile*. Atti d. Reale Accad. d. Lincei, Rome, 1911, vol. 20, pp. 302-305.

SALGE, B. *Salzsäure im Säuglingsmagen*. Zeitschr. f. Kinderheilk., 1912, vol. 4, pp. 171-173.

### PROTÉINES

CHICK, H. and MARTIN, C. J. *On the « heat coagulation » of protéins*. Journ. Physiol. 1910, vol. 40, pp. 404-430 ; 1911, vol. 43, pp. 1-27.

HENDERSON, L. J., PALMER, W. W. and NEWBURGH, L. H. *The swelling of colloids and hydrogen ion concentration*. Jour. Pharm. and Exper. Therap., 1914, vol. 5, pp. 449-467.

MANABE, K. and MATULA, J. *Elektrochemische Untersuchungen am Säureweiss*. Biochem. Zeitschr., 1913, vol. 52, pp. 369-408.

QUAGLIARIELLO, G. *Die anderung der Wasserstoffionenkonzentration während der Hitzkoagulation der proteine*. Biochem. Zeitschr., 1912, vol. 44, pp. 157-161.

SORENSEN, S. P. L. and JURGENSEN, E. *La concentration en ions hydrogène du milieu subit-elle des modifications par suite de la coagulation?* C.-R. Lab., Carlsberg, 1911, vol. 10, pp. 1-51.

### ENZYMES

AMBARD, M. and FOA, C. *Les modifications de l'acidité d'un mélange suc gastrique-albumine au cours de la digestion*. C.-R. Soc. Biol., 1915, vol. 59, pp. 5-9.

BERTHELOT, A. *Avantage du controle électrométrique de la réaction du milieu dans les industries bio-chimiques*. Rev. Scient. 1922, N° 5, p. 167.

MICHAELIS, L. *Zur Theorie der elektrolytischen Dissoziation der Fermente*. Biochem. Zeitschr., 1914, vol. 60, pp. 91-96.

RINGER, W. E. and VAN TRIRIGHT, H. *Einfluss der Reaktion auf die Ptyalinwirkung*. Zeitschr. f. physiol. Chem., 1912, vol. 82, pp. 484-501.

SORENSEN, S. P. L., *Etudes enzymatiques..II. Sur la mesure et l'importance de la concentration des ions hydrogènes dans les réactions enzymatiques*. C.-R. Lab., Carlsberg, 1909, vol. 8, pp. 1-168, 396-401.

## III. Bactériologie

AYERS, S. H. *Hydrogen-ion concentration in cultures of streptococci*. Jour. Bact., 1916, vol. 1, pp. 84-85.

CLARK, W. M. and LUBBS, H. A. *The colorimetric determination of hydrogen ion concentration and its applications in bacteriology*. Jour. Bact., 1917, vol. 2, pp. 1-34, 109-136, 191-236.

HENDERSON, L. J. and WEBSTER, H. B. *The preservation of neutrality in culture media with the aid of phosphates*. Jour. Med. Res. 1907, vol. 16, pp. 1-5.

MICHAELIS, L. and SKWIRSKY, P. *Der Einfluss der Reaktion auf die spezifische Hämolyse*, Zeitschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therap., 1910, vol. 4, pp. 357-374, 629-635.

POPPE. *Die Saure Agglutination der Bakterien der Paratyphusgruppe*, Zeitschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therap., 1912, vol. 13, pp. 185-191.

PONSELLE. *Détermination de la réaction des milieux de culture par la mesure de la concentration en ions hydrogène*. Bull. de l'Inst. Pasteur, 30 sept. 1920, tome XVIII.

WALBUM, L. E. *Die Bedeutung der Wasserstoffionenkonzentration für die Hämolyse*. Biochem. Zeitschr., 1914, vol. 63, pp. 221-268.

Voir également le *Bulletin de l'Institut Pasteur* dans lequel se trouvent analysées de très nombreuses publications ayant trait au PH en Bactériologie.

#### ADDENDA

AUGER V. *Sur l'emploi des indicateurs colorés en Acidimétrie et en Alcalimétrie*. Bull. Soc. Chim. de France. 1921. N° 6. pp. 330-352.

BAKER, J. C. and VAN SLYKE, L. L. *A method for making electrometric titrations of solutions containing protein*. Jour. Biol. Chem., 1918, vol. 35, pp. 137-145.

KAYSER. *Microbiologie appliquée à la fertilisation du sol*. Appendice 1921. Baillière.

DE CORRAL Y GARCIA, J. M. *La reaccion actual de la sangre y su determinacion electrometrica*. Tesis de doctorado, Universidad de Madrid, Valladolid, 1914, pp. 1-162.

FABRE, R. *Étude des méthodes nouvelles employées pour déterminer la réaction des solutions*. Jour. de Pharm. et de Chimie, 1922, nos 1 et 2.

GUILLAUMIN Ch. O. *Sur la détermination colorimétrique de la concentration en ions H des liquides biologiques*. Journ. de Pharm. et de Chimie, 1922, Nos 5, 6, 7.

GOLDBERGER, J. *The change in the hydrogen ion concentration of muscle during work*. Bioch. Zeitschr., 1917, vol. 84, pp. 201-209.

HOBER, R. *Die Gaskettenmethode zur Bestimmung der Blutreaktion*. Deut. med. Woch., 1917, vol. 43, pp. 551-552.

KLIGLER, I. J. *The effect of hydrogen-ion concentration on the production of precipitates in a solution of peptone and its relation to the nutritive value of media*. Jour. Bact., 1917, vol. 2, pp. 351-353.

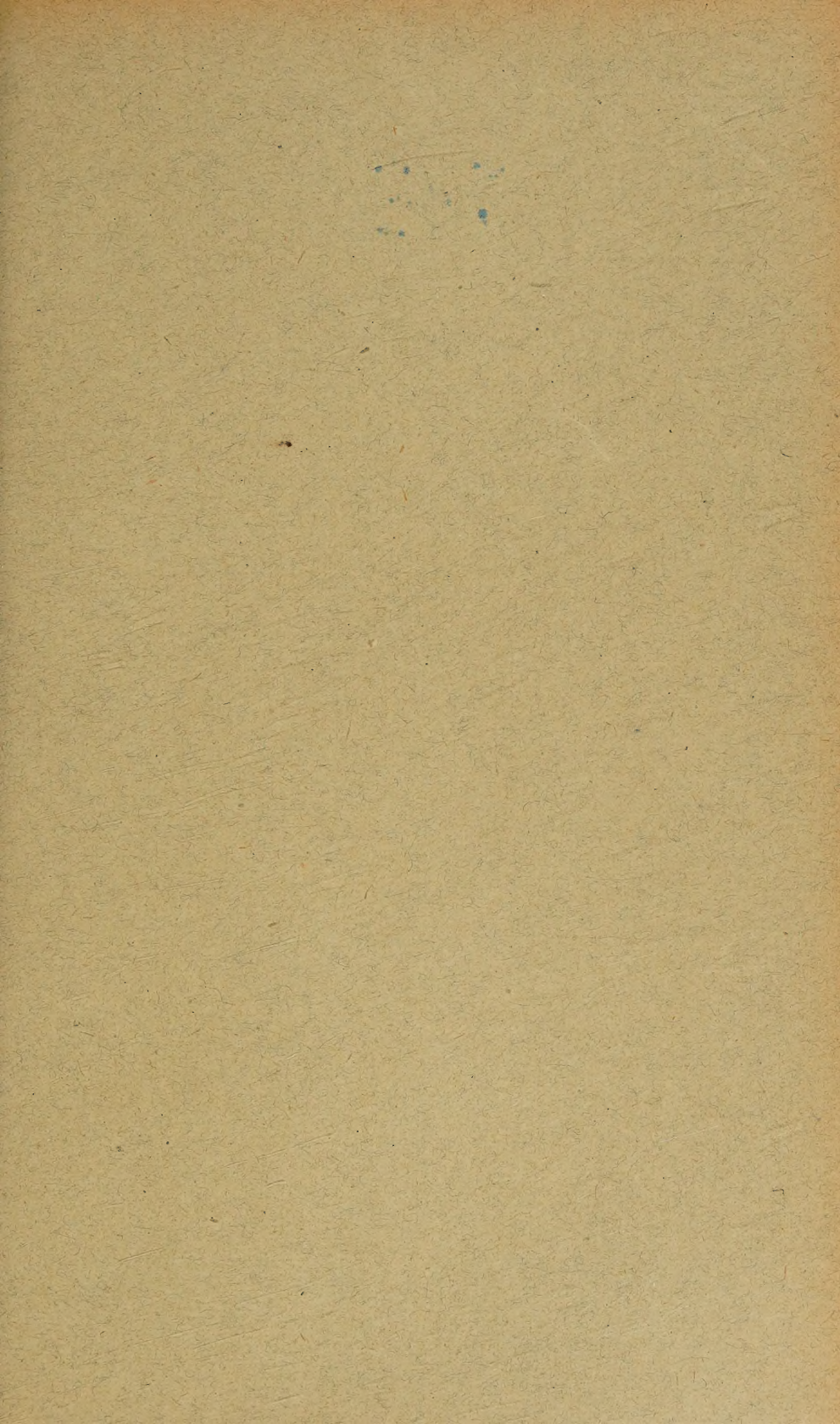
SZILI, A. *The reaction of human milk*. Biochem. Zeitschr., 1917, vol. 84, pp. 194-200.

## TABLE DES MATIÈRES

---

|                                                                                                                                                                                      |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| INTRODUCTION.....                                                                                                                                                                    | 7  |
| GÉNÉRALITÉS.....                                                                                                                                                                     | 9  |
| MESURES DU PH PAR LA MÉTHODE ÉLECTROMÉTRIQUE....                                                                                                                                     | 16 |
| LE PH ET LA CONCENTRATION EN IONS ( $H^+$ ) ET ( $H^-$ ) EN<br>FONCTION DE LA FORCE ÉLECTROMOTRICE DE L'ÉLEC-<br>TRODE D'HYDROGÈNE UTILISÉE AVEC KCl NORMAL ET<br>N/10 (Tables)..... | 29 |
| L'EMPLOI DES INDICATEURS COLORÉS POUR LA MESURE<br>DU PH.....                                                                                                                        | 44 |
| LES APPLICATIONS DE LA MESURE DU PH EN BIOLOGIE ET<br>EN CLINIQUE.....                                                                                                               | 55 |
| CONCLUSIONS.....                                                                                                                                                                     | 61 |
| INDEX BIBLIOGRAPHIQUE.....                                                                                                                                                           | 63 |





1895